RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 20 *agosto* 1905.

Fisica. — *Sulla diminuzione di resistenza prodotta nei cattivi conduttori dai raggi del radio.* Nota del Socio A. Righi.

Ricerche anteriori. — Diversi fisici hanno asserito, che i dielettrici solidi ed i liquidi poco conduttori (come il solfuro di carbonio, il benzolo, ecc.) acquistano una sensibile conducibilità, o questa aumenta se già la posseggono, allorchè sono attraversati dai raggi di Röntgen o da quelli emessi dalle sostanze radioattive. Sembrandomi che un tal fenomeno non sia stato dimostrato in modo esauriente, ho istituito in proposito alcune esperienze, di cui espongo qui i risultati, e per le quali ho fatto uso delle radiazioni emesse da una capsuletta d'ebanite chiusa da una mica sottilissima, e contenente 15 milligrammi di bromuro di radio.

Il Röntgen ebbe per primo l'idea di ricercare un simile fenomeno e nella seconda delle Note (1), colle quali rese conto della scoperta dei raggi X, accenna concisamente al risultato negativo da esso ottenuto. Più tardi J. J. Thomson (2) ottenne, sempre coi raggi X, una sensibile conducibilità di varî dielettrici posti fra le armature di un condensatore carico, e così pure Benoist e Hurmuzescu (3). A chi scrive non fu possibile invece (4) di ottenere in modo sicuro la constatazione del fenomeno.

Dopo la scoperta delle sostanze radioattive si cercò se il fenomeno, di cui si tratta, venisse prodotto dai raggi da esse emessi, ed il Curie, ope-

(1) Sitz. der Würtzburger Physik. Medic. Gesellschaft, dec. 1895.
(2) Electrician, 7 feb. 1896.
(3) Journal de Phys., août 1896.
(4) Mem. della R. Acc. di Bologna, 31 maggio 1896.

rando su diversi liquidi quasi isolanti (1), riconobbe, che questi corpi assumono una maggior conducibilità sotto l'azione dei raggi del radio o dei raggi X. Infine il Becquerel (2) confermò il fenomeno specialmente per la paraffina.

In ogni caso la variazione di conducibilità riscontrata è di gran lunga meno pronunciata di quella, che per ionizzazione si produce in un gas posto nelle stesse condizioni. E siccome non è possibile evitare che i due conduttori, fra i quali è posto il dielettrico, siano in qualche loro parte separati solo dall'aria, così può nascere il dubbio, che l'effetto osservato sia dovuto all'aria stessa, la quale, per quante precauzioni si prendano, può essere esposta all'azione dei raggi attivi, o quanto meno a quella dei raggi secondarî, che, come si sa, son da quelli prodotti.

Nel caso poi dei dielettrici solidi, come la paraffina, può sorgere un altro dubbio. Di frequente questi corpi dopo la loro solidificazione non sono continui, ma contengono piccolissime e numerose cavità piene di gas, ed è facile persuadersi, che la ionizzazione di questo può dare quel risultato, che si attribuisce ad una conducibilità del dielettrico. Infatti, sia A (fig. 1) una delle cavità esistenti nel dielettrico, posto fra le due armature oppostamente cariche B, C. Sotto l'azione della forza elettrica i ioni gassosi positivi si muoveranno verso C, dando origine ad una carica positiva nella superficie della cavità che è da quella parte, come mostra la figura, mentre i ioni negativi produrranno una carica negativa dalla parte opposta; ed è chiaro che, in seguito alla formazione di tali cariche, scemerà la differenza di potenziale fra le armature, appunto come se invece queste si fossero parzialmente scaricate attraverso il dielettrico.

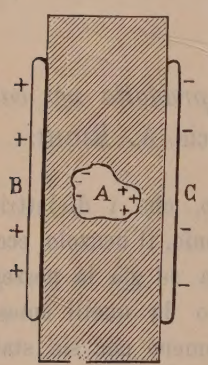


Fig. 1.

È per questi motivi che ho creduto utile eseguire le poche esperienze narrate nella presente Nota, che, almeno nel caso dei liquidi, mi hanno dato un risultato, che giudico sicuro.

Liquidi. — I liquidi su cui ho sperimentato sono: l'etere di petrolio, l'essenza di trementina, il solfuro di carbonio, il benzolo, l'olio d'oliva e l'olio di vasellina. Per quanto essi vengano per solito considerati come isolanti, sta di fatto che, almeno nel caso dei liquidi da me posseduti, essi possono esser sede di una corrente continua.

Avendo infatti messo uno di quei liquidi fra due lastre metalliche, una delle quali comunicava coll'elettrometro a quadranti e l'altra col polo iso-

(1) Comp. Rend., t. 134, pag. 420 (1902).
(2) Comp. Rend., t. 136, p. 1173.

lato d'una batteria di alcuni piccoli accumulatori, ho osservato quanto segue. Messo per un istante l'elettrometro in comunicazione col suolo e quindi isolato, esso si carica sino al potenziale della batteria, e ciò accade con una certa lentezza coi due ultimi dei liquidi nominati, e quasi istantaneamente cogli altri.

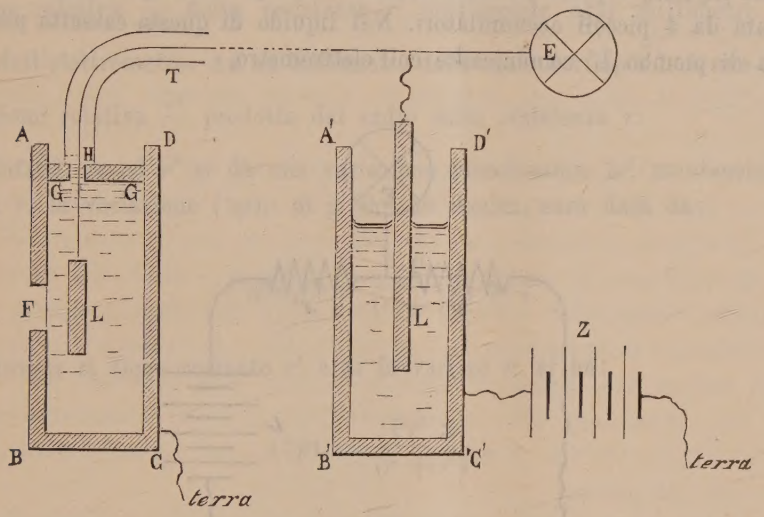


Fig. 2.

Si può dunque investigare se la resistenza del liquido varia, facendolo percorrere dalla corrente e osservando se varia la differenza di potenziale fra gli elettrodi, che servono a mettere il liquido nel circuito. Tale è appunto il principio del metodo da me impiegato, ed ecco la relativa disposizione sperimentale.

Il liquido in esame è contenuto in una cassetta di piombo A B C D (fig. 2) posta in comunicazione col suolo, e di cui una delle pareti A B porta una finestra F chiusa da una sottilissima lastra (qualche centesimo di millimetro) di alluminio. Un coperchio di piombo G G chiude la cassetta interamente, salvo un foro H, per il quale passa il filo metallico, che mette in comunicazione coll'elettrometro a quadranti E la lastra di piombo L immersa nel liquido. Questo filo è circondato da un tubo metallico T comunicante col suolo e ripieno di paraffina in parte della sua lunghezza, a partire dall'estremità H; e siccome il livello del liquido nella cassetta A B C D arriva al foro H, così è solo per una estensione piccolissima che il filo e la cassetta di piombo sono separati dall'aria anzichè dal liquido. È chiaro inoltre che quest'aria non può essere ionizzata che in modo debolissimo, allorchè il radio viene collocato contro la finestra F. Si potrebbe, volendo, allontanare

assai dal radio quella regione, che è causa d'errore come s'è detto, saldando alla cassetta il coperchio G G e ad esso il tubo T, e riempiendo quest'ultimo col liquido; ma, come si vedrà, ciò non è stato necessario per giungere a dimostrare la esistenza del fenomeno cercato.

Una seconda cassetta A' B' C' D' molto simile all'altra e contenente l'egual liquido, è posta in comunicazione col polo isolato della batteria Z, formata da 4 piccoli accumulatori. Nel liquido di questa cassetta pesca una lastra di piombo L' comunicante coll'elettrometro.

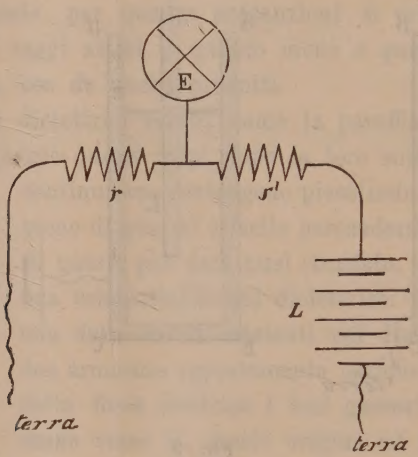


Fig. 3.

La disposizione della fig. 2 è equivalente a quella della fig. 3, nella quale r rappresenta la resistenza del liquido della cassetta A B C D, ed r' quella del liquido dell'altra.

Se P è il potenziale dato dalla batteria Z, p quello accusato dall'elettrometro E, sarà

$$p = P \frac{r}{r + r'}.$$

Se, ciò che è conveniente, r' è presso a poco uguale ad r, p è all'incirca la metà di P. Si varia a piacere r' sia spostando in senso verticale la lastra L' (fig. 2), sia variando la quantità di liquido contenuta nella seconda cassetta.

Mi limito per ora a riferire i risultati qualitativi ottenuti, essendo inutile indicare i valori numerici prima d'avere dato agli apparecchi una costruzione accurata, che renda possibile la comparazione fra i diversi liquidi.

Ponendo in F (fig. 2) il radio, ho osservato immediatamente una diminuzione della deviazione elettrometrica, indicante diminuzione della resi-

stenza del liquido. Per apprezzare l'entità di tale variazione basta versare nella vaschetta A' B' C' D' un piccolo noto volume di liquido. Infatti, conoscendo le dimensioni di L' e di A' B' C' D' si può allora calcolare di quanto si alza il livello del liquido, e quindi di quanto cala r'. Osservando la variazione di p accusata in pari tempo dall'elettrometro, si saprà a quale variazione relativa $\frac{\partial r'}{r'}$ della resistenza r' corrisponde ogni millimetro della scala dell'elettrometro. Ad un millimetro della scala corrisponderà una eguale variazione relativa $\frac{\partial r}{r}$ prodotta dal radio sulla resistenza r.

Infatti, se ad r' si dà una variazione piccolissima $\partial r'$ mantenendo costante r, la variazione $(\partial p)_{r'}$ di p che ne risulta, sarà data da:

$$(\partial p)_{r'} = -\frac{Pr}{(r+r')^2}\partial r';$$

e se invece si tiene costante r' e si fa variare r, si ha:

$$(\partial p)_r = \frac{Pr'\partial r}{(r+r')^2}.$$

Quando nei due casi la variazione di p sia la stessa in valore assoluto si ha dunque:

$$r\,\partial r' = r'\,\delta r,$$

ossia:

$$\frac{\delta r}{r} = \frac{\delta r'}{r'}.$$

Per dare una idea dell'entità dell'effetto osservato, dirò che in una delle prime esperienze la resistenza dell'etere di petrolio diminuiva d'un sesto del suo valore, sotto l'azione del radio.

Constatata l'esistenza del fenomeno, diveniva utile modificare l'apparecchio onde accentuarne le manifestazioni. È chiaro che il liquido assorbirà i raggi β (degli α e dei γ non si parla, perchè i primi arrivano al liquido troppo attenuati per l'assorbimento, e gli altri hanno certo un'azione relativamente piccolissima); perciò l'effetto da essi prodotto si manifesterà fra la parete AB e la lamina L, e non fra L e CD, ed inoltre principalmente nella porzione di liquido immediatamente attigua alla finestra. È dunque di somma convenienza avvicinare il più possibile L ad AB, e dare ad L dimensioni non molto maggiori di quelle della finestra F. Effettivamente così facendo ho ottenuto variazioni elettrometriche alquanto maggiori di prima.

Ma quest'ultimo risultato è importante anche sotto un altro punto di vista. Accostando L ad AB, si rende sempre più difficile che una porzione

dei raggi del radio diffusi dal liquido, o dei raggi secondarî emessi da questo o dalla cassetta, giunga ad agire sull'aria al disopra del foro H, in quanto che la lastra L, di grosso piombo, ripara sempre meglio quest'aria dall'azione della maggior parte di quei raggi. Se dunque, come effettivamente accade, accostando L ad AB l'effetto cresce, ciò mostra che esso non può attribuirsi alla ionizzazione dell'aria che circonda il piccolo tratto del filo fra il coperchio di piombo GG ed il tubo T.

Nel corso delle mie esperienze ho notato una particolarità degna di nota, e che, come la precedente, esclude che l'azione osservata possa attribuirsi all'aria.

Allorchè si allontana il radio, il potenziale dell'elettrometro non riprende il valore primitivo con quella stessa rapidità che si osserverebbe, qualora in posto del liquido si trovasse un gas, ma bensì con una lentezza grandissima, tanto da impiegare in questo ritorno più decine di secondi. Ciò mostra che la maggior conducibilità prodotta dal radio non sparisce che poco a poco.

Adottando la spiegazione del fenomeno che spontaneamente si presenta, si dirà dunque che, mentre i raggi β col loro urto generano nel liquido nuovi ioni, questi, una volta allontanato il radio, non si ricombinano che con grande lentezza, ciò che è naturale visto che la loro mobilità è minore di quella dei ioni gassosi.

Quantunque non abbia ancora fatte misure comparative esatte, dall'insieme delle mie esperienze mi sono persuaso, che l'aumento di conducibilità provocato dal radio è relativamente considerevole nell'olio di vasellina e in quello d'uliva, ed un poco minore negli altri liquidi citati, e segnatamente nel solfuro di carbonio.

Secondo il Curie il fenomeno sarebbe invece massimo in quest'ultimo liquido e debolissimo nell'olio di vasellina.

Solidi. — Le poche esperienze fatte finora sui dielettrici solidi non mi hanno fornito che risultati negativi, e perciò lasciano incerta l'esistenza di un aumento della loro conducibilità dovuta ai raggi β.

La paraffina, la gomma lacca, lo zolfo, ecc., messi fra due armature oppostamente cariche, possono mantenere a lungo sensibilmente invariata la differenza di potenziale fra le armature stesse; è dunque impossibile adottare con questi dielettrici il metodo precedente.

Ho cominciato quindi col ripetere le antiche mie esperienze [1] adoperando la stessa cassetta di piombo piena di paraffina, ma facendo agire i raggi β invece che i raggi X. Il risultato è stato negativo.

Ho fatto poscia un'altra esperienza con un metodo differente, che mi pare preferibile, perchè elimina completamente o quasi la principale causa d'errore indicata sul principio.

Una cassetta di piombo A B C D (fig. 4) simile a quella della fig. 2 e contenente una lastra di piombo L, fu riempita con colofonia, fusa con pre-

cauzione onde evitare per quanto è possibile la formazione di bollicine. La lastra L, porta in alto un minuscolo pozzettino *n* contenente una gocciolina di mercurio, ed è completamente circondata dalla colofonia solidificata che arriva sino all'orlo del pozzettino. Una lastra di piombo M M serve poi a chiudere il foro del coperchio G G.

Per caricare l'armatura L e farla comunicare coll'elettrometro E valgono un braccio mobile P, comunicante col polo isolato della batteria di

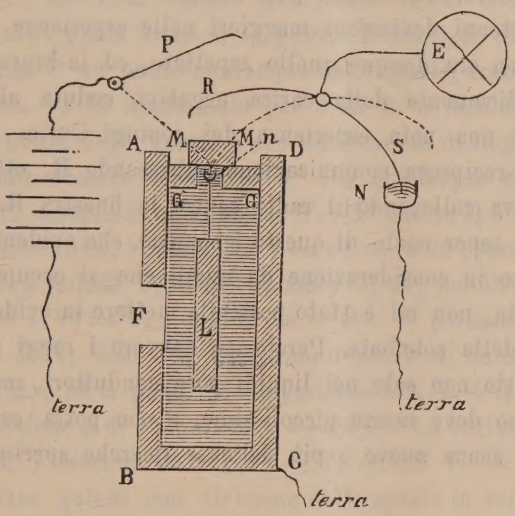


Fig. 4.

accumulatori, ed un arco mobile RS comunicante coll'elettrometro. In che consista il metodo adottato risulterà dal modo nel quale furono fatte le esperienze.

Levata la lastra MM, si abbassano P ed R. Il condensatore, di cui L ed A B C D sono le armature, si carica, ed E indica il potenziale di L, mentre A B C D è permanentemente a terra. Si sollevano P ed R e si colloca a posto MM. Il condensatore resta carico, ed E si scarica, perchè S si immerge nel pozzetto a mercurio N comunicante col suolo. Si lascia a sè il condensatore per un determinato tempo (nel caso mio 5 minuti primi), poi si toglie MM e si abbassa R. Subito l'elettrometro devia, ed accusa un potenziale circa metà di prima, perchè la capacità del condensatore è poco differente da quella dell'elettrometro, e la scarica di esso in 5 minuti è quasi inapprezzabile. Questo potenziale si determina osservando le prime tre oscillazioni dell'ago, delle quali si tiene nota. Fatta una prima esperienza così, se ne fa subito un'altra analoga, ma colla differenza che per i 5 minuti, durante i quali il condensatore rimane abbandonato a sè stesso, il radio

è collocato contro la finestra F. Dopo di che si fa una terza esperienza identica alla prima, poi una identica alla seconda, e così di seguito.

È chiaro, che se il radio conferisce effettivamente al dielettrico una certa conducibilità, la deviazione dell'elettrometro nelle esperienze, nelle quali interviene il radio, sarà minore di quella osservata nelle altre. E questo fu il risultato da me avuto dapprima.

Senonchè certe particolarità del fenomeno mi misero in sospetto, e mi consigliarono a cambiare il segno della carica data all'armatura L, che era stata sempre positiva. Invertiti i poli della batteria, s'invertì anche il risultato, e cioè ottenni deviazioni maggiori nelle esperienze col radio. L'effetto osservato non era dunque quello aspettato, ed in breve mi persuasi che si trattava semplicemente della carica negativa ceduta alla lastra L dai raggi β, come in una nota esperienza dei coniugi Curie. Messo infatti L ed E scarichi in reciproca comunicazione abbassando R, ottenni subito una deviazione negativa collocando il radio contro la finestra R.

Cercando di tener conto di questo fenomeno, che evidentemente avrebbe dovuto esser preso in considerazione da quelli che si occuparono della questione qui studiata, non mi è stato possibile mettere in evidenza un aumento di conducibilità della colofonia. Perciò, se davvero i raggi del radio producono un tale effetto non solo nei liquidi poco conduttori, ma anche nei dielettrici solidi, esso deve essere piccolissimo, e non potrà essere considerato come dimostrato, senza nuove e più delicate ricerche sperimentali.

Matematica. — *Sui gruppi transitivi dello spazio ad n dimensioni.* Nota del dott. Eugenio Elia Levi [1], presentata dal Socio Luigi Bianchi.

II.

4. Il Lie dimostra [2] che un gruppo primitivo dello spazio ad n dimensioni non può contenere operazioni di ordine $> 2n+1$. Egli però esprime l'opinione che tale limite sia assai troppo alto e che un gruppo primitivo non possa contenere operazioni > 2. Io voglio mostrare, come conseguenza del teorema generale dato nel n. precedente, che *un gruppo primitivo non può contenere operazioni di ordine* > 4.

Premetto perciò un teorema sui gruppi primitivi. *Condizione necessaria e sufficiente affinchè un gruppo* G *sia imprimitivo, è che esista in esso un gruppo intransitivo contenente tutte le operazioni di ordine* > 0 *e qualche operazione di ordine* 0 *in un punto generico* O. La condizione è

[1] V. pag. 133.

[2] Lie-Engel, *Transformationsgruppen*, Dritter Abschnitt, pag. 313.

necessaria: infatti sia V la varietà minima di imprimitività passante per O; il sottogruppo Γ di G che trasforma V in sè contiene tutte le operazioni di G di ordine > 0 rapporto ad O, poichè queste appartengono al gruppo di stabilità di O e quindi trasformano in sè V, e contiene qualche operazione di ordine 0 poichè Γ agisce transitivamente in V. Inversamente la condizione è pure sufficiente. Infatti si noti che si può senz'altro supporre G transitivo, altrimenti esso è certo imprimitivo. Ciò posto, sia Γ un sottogruppo che contenga tutte le operazioni di ordine > 0 e qualche operazione di ordine 0 in O; sia V la varietà dei punti in cui O è portato da Γ, questa conterrà altri punti oltre ad O poichè Γ contiene delle operazioni di ordine 0 in O. Sia P un punto qualunque dello spazio, trasformato di O per l'operazione σ; sia V_P la trasformata per σ di V; io dico che le varietà V_P formano una divisione dello spazio e che sono varietà di imprimitività di G. Per il primo punto occorre mostrare: 1° che qualunque sia l'operazione σ che porta O in P, sempre si ha la stessa V_P; 2° che se Q è di V_P, $V_Q = V_P$. Ora se $P = \sigma(O) = \sigma_1(O)$, l'operazione $\gamma = \sigma^{-1}\sigma_1$ è un'operazione del gruppo di stabilità di O e quindi è un'operazione γ di Γ; perciò sarà $\gamma(V) = V$ e $\sigma_1(V) = \sigma\gamma(V) = \sigma(V) = V_P$; quindi sia σ che σ_1 portano V in una stessa V_P. Se poi Q è di V_P esso è il trasformato per σ di un conveniente punto M di V; $Q = \sigma(M)$; ed il punto M, appartenendo a V, è il trasformato di O per una trasformazione γ di Γ, quindi $Q = \sigma\gamma(O)$. La varietà V_Q sarà quindi $V_Q = \sigma\gamma(V)$; ma, γ essendo di Γ, $\gamma(V) = V$, quindi $V_Q = \sigma(V) = V_P$.

Le V_P formano quindi una divisione dello spazio in varietà; ma di più esse sono varietà di imprimitività di G, perchè, se P e P_1 sono due punti qualunque ed è $P_1 = \tau(P)$, un punto qualunque Q di V_P va per τ in un punto di V_{P_1}. Infatti, posto $P = \sigma(O)$, sarà $P_1 = \tau\sigma(O)$, quindi $V_{P_1} = \tau\sigma(V) = \tau(V_P)$. È così completamente dimostrato l'assunto.

5. Basandoci su questo teorema e sul teorema del n. 3 (Nota 1ª), possiamo ormai dimostrare che:

Un gruppo che contiene operazioni di ordine > 4 *in un suo punto generico è imprimitivo.*

Se infatti un gruppo è intransitivo, esso è imprimitivo. Possiamo dunque limitarci a considerare un gruppo G transitivo. Se esso contiene operazioni di ordine > 4 si può applicare il teorema del n. 3; siano le operazioni di ordine massimo di G ridotte nella forma data da tale teorema: le funzioni $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_r$, coefficienti di $p_1, p_2, \ldots, p_r$ nelle varie operazioni di ordine massimo, sono funzioni di $x_{r+1}, x_{r+2}, \ldots, x_n$ soltanto; noi supporremo che esse siano ridotte con una trasformazione lineare a contenere il minimo numero di variabili possibile e che queste siano le $x_{r'+1}, x_{r'+2}, \ldots, x_n$: sarà $r' \geq r$. L'insieme delle operazioni di G di ordine > 0 e delle $X_1 f, X_2 f, \ldots, X_{r'} f$ forma un gruppo. Infatti l'alternata di due operazioni di ordine > 0 o di una operazione di ordine > 1 e di una di ordine 0 è una operazione di

ordine > 0: quindi per dimostrare l'assunto basta dimostrare che l'alternata di una operazione di ordine 1, con una delle $X_1 f, \ldots, X_{r'} f$ o di due di queste è ancora una operazione del gruppo. Ora, se così non fosse, tale alternata Zf dovrebbe contenere una operazione $X_{r'+i} f$; e quindi per l'ipotesi che le ξ delle operazioni di ordine massimo contengano tutte le $x_{r'+1}, \ldots, x_n$, la Zf alternata con una conveniente Yf di ordine s darebbe una operazione di ordine $s-1$. Ora sia, ad esempio, Zf alternata di due operazioni di ordine 0: $Zf = (X_i X_j)\ (i, j \leq r')$, sarà $(ZY) = ((X_i X_j) Y) = (X_i (X_j) Y) + ((X_i Y) X_j)$. Ma $(X_j Y)$ ed $(X_i Y)$ sono ambedue operazioni nulle o di ordine s poichè le ξ non contengono le $x_1 x_2, \ldots, x_{r'}$; quindi ancora le $(X_i (X_j Y))$ e $((X_i Y) X_j)$ sono operazioni di ordine s, oppure nulle, e tale è pure (ZY); talchè si deve conchiudere che la Zf non può contenere nessuna operazione $X_{r'+i} f$. Affatto analoga è la dimostrazione qualora la Zf fosse l'alternata di due operazioni di cui una fosse $X_i f (i \leq r')$ e l'altra fosse una operazione di ordine 1. Conchiuderemo quindi che le operazioni da noi scelte formano un gruppo, il quale sarà evidentemente intransitivo e soddisfarà a tutte le condizioni del n. 4. Quindi per il n. 4 il gruppo G è imprimitivo; donde il nostro teorema.

Possiamo quindi enunciare il corollario:

Un gruppo primitivo non può contenere operazioni di ordine > 4.

III.

6. Il Lie [1] chiama *appartenenti ad una stessa classe* due gruppi transitivi in n variabili le cui operazioni di ordine 0 ed 1 incominciano cogli stessi termini di ordine minimo. Siccome il gruppo è transitivo esso contiene n operazioni della forma $p_1 + \ldots, p_2 + \ldots, p_n + \ldots$, quindi l'ipotesi che il gruppo sia transitivo ci esime dal tener conto dell'ipotesi che esso abbia gli stessi termini di ordine 0 nelle operazioni di ordine 0. Ricordando poi che i termini di ordine 1 delle operazioni di ordine 1 costituiscono il gruppo indotto sugli elementi lineari, noi potremo dire che *due gruppi transitivi appartengono ad una stessa classe quando hanno lo stesso gruppo indotto negli elementi lineari.* Dato un gruppo lineare omogeneo su n variabili, le operazioni infinitesime di tale gruppo associate colle operazioni $p_1, p_2, \ldots, p_n$ generano un gruppo pel quale il gruppo indotto sugli elementi lineari è il gruppo omogeneo dato; quindi *dato un gruppo lineare omogeneo, esiste una classe cui esso appartiene e viceversa.*

Il Lie dice poi *appartenenti ad una stessa sottoclasse* [2] quei gruppi di data classe le cui operazioni di ordine massimo s hanno lo stesso ordine:

(1) Lie-Engel, Erster Abschnitt, cap. 28, pp. 603-604.

(2) Loc. cit., pag. 606.

diremo *s indice della sottoclasse*. Quale applicazione del nostro teorema fondamentale vogliamo ancora dare alcuni teoremi sulle sottoclassi di una classe data che, mentre illuminano la natura di tale classificazione, possono utilmente servire negli studi per la determinazione dei gruppi transitivi ad n dimensioni.

7. Premettiamo una osservazione. Quando un gruppo appartiene ad una data classe e sottoclasse, il gruppo formato dai termini di ordine minimo dello sviluppo in serie delle operazioni del gruppo dato, che noi diremo *gruppo accorciato*, è un gruppo che appartiene alla stessa classe e sottoclasse del gruppo dato. Quindi nelle ricerche seguenti circa l'esistenza o no di gruppi di una data classe e sottoclasse, ci potremo limitare a considerare gruppi accorciati: tali cioè che le loro operazioni, sviluppate in serie nell'origine (supposta, come sempre, punto generico del gruppo), constino dei soli termini di ordine minimo; od ancora tali che i coefficienti di ogni loro operazione infinitesima nella distribuzione canonica secondo l'ordine siano forme di uno stesso grado.

Si consideri ora una classe che ammetta sottoclassi di indice $s > 4$, ed un gruppo accorciato appartenente ad essa: pel teorema del numero 3 le operazioni Yf di ordine s conterranno i soli simboli $p_1, p_2, \ldots, p_r$ ed i loro coefficienti le sole variabili $x_{r+1}\, x_{r+2} \ldots x_n$. Poniamo

$$Y_i f = (Yp_i) \quad Y_{i_1 i_2} f = ((Yp_{i_1})\, p_{i_2}) \ldots Y_{i_1 i_2 \ldots i_s} f_1 = (((Yp_{i_1})\, p_{i_2}) \ldots p_{i_s})$$

Queste operazioni sono tutte appartenenti al gruppo e come Yf non conterranno che $p_1, p_2, \ldots, p_r$ e le variabili $x_{r+1}, x_{r+2}, \ldots, x_n$. Le operazioni $Y_{i_1 i_2 \ldots i_{s-1}}$ sono di ordine 1 ed appartengono quindi al gruppo lineare omogeneo che individua la classe. Due operazioni qualunque $Y_{i_1 i_2 \ldots i} f$, $Y_{i'_1 i'_2 \ldots i'_k} f$ sono permutabili, perchè non contengono che i simboli $p_1 p_2 \ldots p_r$ e le variabili $x_{r+1}, x_{r+2}, \ldots, x_n$. Infine l'alternata di una operazione $Y_{i_1 i_2 \ldots i_h} f$ con una operazione Zf di ordine 1 è una combinazione lineare di operazioni $Y_{i'_1 i'_2 \ldots i'_h} f$. Infatti, ammettiamo il teorema dimostrato per le $Y_{i_1 i_2 \ldots i_{h-1}} f$; lo si dimostra immediatamente per le $Y_{i_1 i_2 \ldots i_h} f$ mediante l'identità Jacobiana. Si ha

$$(ZY_{i_1 i_2 \ldots i_h}) = (Z(_i Y_{i_1 i_2 \ldots i_{h-1}} p_{i_h})) = ((ZY_{i_1 i_2 \ldots i_{h-1}})\, p_{i_h}) + (Y_{i_1 i_2 \ldots i_{h-1}} (Zp_{i_h})).$$

Ma $(ZY_{i_1 i_2 \ldots i_{h-1}})$ è per ipotesi una combinazione lineare di $Y_{i'_1 i'_2 \ldots i'_{h-1}} f$ quindi $((ZY_{i_1 i_2 \ldots i_{h-1}})\, p_{i_h})$ è una combinazione lineare di $Y_{i'_1 i'_2 \ldots i'_h} f$. D'altra parte (Zp_{i_h}) è una operazione di ordine 0, quindi una combinazione lineare di p_i e quindi pure $(Y_{i_1 i_2 \ldots i_{h-1}} (Zp_{i_h}))$ è una combinazione lineare di $Y_{i'_1 i'_2 \ldots i'_h} f$. Ne segue che $(ZY_{i_1 i_2 \ldots i_h})$ è pure una combinazione lineare di $Y_{i_1 i_2 \ldots i_h} f$.

Siccome poi una (ZY) è ancora una Yf di ordine s, il teorema è dimostrato in generale.

Applichiamo queste osservazioni alle $Y_{i_1 i_2 \ldots i_{s-1}} f$ che, come già si osservò, appartengono al gruppo lineare omogeneo che determina la classe: si avrà che

Affinchè una classe ammetta sottoclassi di indice $s > 4$ è necessario che nel gruppo delle operazioni di ordine 1 che individua la classe, esista un sottogruppo abeliano invariante che con opportuno cambiamento di variabili si possa portare ad operare sulle sole prime r variabili con coefficienti funzioni delle residue $n - r$ variabili.

Viene così ad essere assegnato un limite assai basso all'indice delle sottoclassi per una estesa categoria di classi (1).

8. Si abbia ora nel gruppo lineare omogeneo che individua la classe un sottogruppo S di tale proprietà e supponiamo esista una operazione Yf di ordine s tale che alternata $(s-1)$-volte con $p_1, p_2, \ldots, p_n$ dia una combinazione lineare delle operazioni del nostro sottogruppo. In altri termini, se le operazioni del sottogruppo S sono

$$\sum_1^r{}_j \eta_{j1} p_j \ , \ \sum_1^r{}_j \eta_{j2} p_j , \ldots , \sum_1^r{}_j \eta_{jm} p_j$$

dove $\eta_{ji} = \sum_1^{n-r}{}_k a_{ik}^{(j)} x_{r+k}$, supponiamo che esista una operazione $Yf = \sum_1^r \xi_j p_j$ di ordine s tale che le derivate omonime di ordine $s-1$ delle ξ_j siano le stesse combinazioni lineari delle η_{ji} al variare di j. Esisterà allora un gruppo appartenente alla classe data ed alla sottoclasse di indice s con tenente Yf. Infatti, indichiamo con Zf le operazioni d'ordine 1 del gruppo, e consideriamo insieme con Yf tutte le alternate (YZ): esse sono tutte operazioni d'ordine s (o nulle). Facciamo l'alternata di queste operazioni con le $p_1 p_2 \ldots p_n$ successivamente $1, 2 \ldots s$ volte. L'insieme delle operazioni così ottenute e di quelle assegnate di ordine 0 ed 1 forma un gruppo. Ed invero, pel modo stesso in cui furono costruite queste operazioni, ogni alternata di esse con operazioni di ordine 0 appartiene a tale insieme (od è nulla). L'applicazione successiva dell'identità Jacobiana dimostra inoltre, in modo analogo a quello tenuto nel n. precedente, che l'alternata di una delle operazioni già assegnate di ordine 1 con una qualunque altra appartiene all'insieme. Quanto alle residue alternate di due operazioni di cui nessuna

(1) Il Lie si pone (cfr. loc. cit., pag. 608) il problema se esiste un massimo per l'indice delle sottoclassi di una data classe; ma non lo risolve affatto. Solo nel cap. 29 del primo volume il Lie risponde a tale domanda pel caso che il gruppo sugli elementi lineari che individua la classe sia il gruppo lineare omogeneo generale o speciale, nel qual caso l'indice della sottoclasse è ≤ 2. Su questa questione si confronti pure il teorema finale del n. seguente.

è di ordine 0, od è di quelle già assegnate di ordine 1, è facile dimostrare che esse sono tutte nulle. Basterà perciò mostrare che queste operazioni contengono i soli simboli $p_1, p_2 \ldots, p_r$ e le sole variabili $x_{r+1}\, x_{r+2} \ldots x_n$. Ora cominciamo dal considerare una operazione (YZ). È questa una operazione di ordine s: alternandola con operazioni p_i si ha

$$((ZY)p_{i_1}) = (Z(Yp_{i_1})) - (Y(Zp_{i_1})) = (ZY_{i_1}) + \Sigma a_l (Yp_l) = (ZY_{i_1}) + \Sigma a_l Y_l f,$$

$$(((ZY)p_{i_1})p_{i_2}) = ((ZY_{i_1})p_{i_2}) + \Sigma a_l Y_{li_2} f = (Z(Y_{i_1} p_{i_2})) - (Y(Zp_{i_2})) + \Sigma a_l Y_{li_2} f =$$

$$= (ZY_{i_1 i_2}) + \Sigma b_s Y_{i_1 s} f + \Sigma a_l Y_{li_2} f$$

. . . . . .

Ripetendo questa operazione $s - 1$ volta, si riduce infine ad una combinazione lineare di $Y_{i_1 i_2 \ldots i_{s-1}} f$ e di una $(ZY_{i_1 i_2 \ldots i_{s-1}})$; ma $Y_{i_1 i_2 \ldots s-1} f$ è per ipotesi di S, quindi anche $(Y_{i_1 i_2 \ldots i_{s-1}} Z)$ è di S. Ne segue che ogni $(s-1)$-*esima* alternata di (ZY) con operazioni p_i è una operazione di S, non contiene cioè che i simboli $p_1, p_2, \ldots p_r$ e le variabili $x_{r+1}, \ldots, x_n$; e lo stesso deve avvenire quindi per (YZ).

Dimostrata così la cosa per le operazioni di ordine s del nostro insieme essa risulta anche per le residue per il modo con cui esse furono costruite. Le nostre operazioni formano quindi un gruppo. Di più le operazioni di ordine 1 non sono altro che quelle assegnate a priori, poichè quelle che si ottengono alternando $s-1$ volta operazioni di ordine s con operazioni d'ordine 0 appartengono, come or ora si è osservato, al sottogruppo S: quindi il gruppo costruito appartiene effettivamente alla classe assegnata.

Possiamo dunque dalle discussioni di questi ultimi numeri raccogliere:

Dato un gruppo lineare omogeneo esso determina una classe: per costruire, se esistono, i gruppi accorciati della classe appartenenti a sottoclassi di indice $s > 4$, è necessario:

1°. *Determinare i sottogruppi invarianti intransitivi abeliani del gruppo lineare omogeneo assegnato, e tali che le operazioni di tali sottogruppi si possano con una trasformazione di variabili portare ad operare sulle sole prime r variabili mentre i loro coefficienti contengono le residue $n - r$.*

2°. *Indicate le operazioni di ordine 1 di tale sottogruppo con*

$$\sum_1^r{}_j \eta_{j1} p_j \;,\; \sum_1^r{}_j \eta_{j2} p_j \;, \ldots \sum_1^r{}_j \eta_{jm} p_j \qquad \left(\eta_{ji} = \sum_1^{n-r} a_{ji}^{(h)} x_{r+h}\right),$$

determinare, se possibile, r forme di grado s ξ_j tali che le loro derivate $(s-1)$esime omonime siano le stesse combinazioni lineari delle η_{ji} al variare di j,

Esisteranno allora dei gruppi della classe data e della sottoclasse di indice s contenenti l'operazione $Yf = \Sigma \xi_j p_j$ ed il minimo di essi si costruisce facendo le alternate di Yf con le operazioni assegnate di ordine 1,

e di tutte le operazioni così ottenute con le operazioni di ordine o successivamente $1, 2, \ldots, s-2$ volte.

Possiamo trarre di qui un semplice corollario:

Se una classe ammette sottoclassi di indice $s > 4$, *ammette sottoclassi di indice* $s-1, s-2, \ldots, 2, 1$. Infatti se esistono delle forme ξ_j di grado s che soddisfanno le condizioni del precedente teorema, esisteranno analoghe forme di grado $s-1$; ad esempio le derivate delle ξ_j stesse rispetto ad una determinata variabile. Possiamo quindi anche dire che *dato un numero* $s > 4$, *se una classe non ammette sottoclassi di indice* s, *il massimo degli indici delle sottoclassi della classe data è* $< s$.

Fisica. — *Ulteriori ricerche sulla luminescenza catodica nei cristalli.* Nota di A. Pochettino, presentata dal Socio Blaserna.

Dalle ricerche del Maskeline (1), dello Schmidt (2) e mie (3) risulta che in molti casi un cristallo emette sotto l'azione dei raggi catodici una luminescenza parzialmente polarizzata in un piano che è in una certa relazione colla direzione degli assi di simmetria del cristallo. Portare un contributo alla conoscenza dell'ammontare di questa polarizzazione per diverse forme cristalline è precisamente lo scopo delle presenti ricerche, le quali per le difficoltà incontrate nel procurarmi un materiale di osservazione adatto, furono dovute limitare ad un numero piuttosto ristretto di cristalli scelti in gran parte fra quelli già ricordati nella mia Nota precedente.

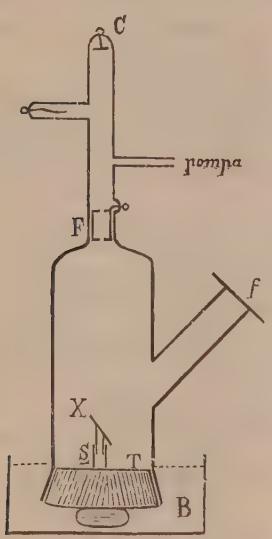


Fig. 1.

In queste ricerche ho adoperato un tubo a vuoto, costruito come rilevasi dalla qui annessa figura schematica.

L'estremità del tubo, di fronte al catodo C, è chiusa da un tappo T di vetro smerigliato e, per assicurare meglio la chiusura, è immersa in una bacinella B ripiena di mercurio; il pennello di raggi catodici prima di giungere sulla faccia cristallina X da studiare deve attraversare un filtro F messo in comunicazione col suolo; il cristallo è sostenuto nella posizione voluta da una colonnina S di vetro fissata nel mezzo del tappo di vetro smerigliato e composta di due pezzi di tubo scorrenti uno dentro

(1) Proc. Roy. Soc. London, 28, 1879, pag. 477.
(2) Wied. Ann. 60, 1897, pag. 761.
(3) Rend. R. Acc. Lincei, Roma, 2° sem. 1904, pag. 301.

l'altro a sfregamento dolce in modo da poter essere facilmente portata e poi fissata con un po' di cera all'altezza voluta; per eliminare infine possibili perturbazioni per la rifrazione attraverso le pareti verticali del tubo, la luminescenza veniva osservata attraverso e normalmente ad una lamina piana di

Fig. 2.

vetro fissata ad una tubatura laterale. Il tubo così costruito veniva eccitato da un rocchetto d'induzione di circa 4 cm. di scintilla.

Essendomi assicurato mediante una lamina di mica quarto d'onda ed un analizzatore che la luce emessa dai cristalli studiati era polarizzata parzialmente *rettilineamente*, ho adoperato come polarimetro il fotometro a polarizzazione del Weber (1) nel seguente modo:

Il tubo principale dell'apparecchio contenente i due Nicols N_1 ed N_2 e il prisma di Lummer L veniva diretto sulla faccia del cristallo da studiare X, il tubo a gomito laterale contenente il prisma a riflessione totale P veniva puntato su una lampadina elettrica *l*, servente come paragone, chiusa in un astuccio di cartone annerito portante sul davanti un telaio *s*, dove si potevano fissare degli schermi di vetri variamente colorati.

Ogni misura si conduceva così:

Eccitata la luminescenza nel cristallo da esaminare (questo veniva, prima lavato con benzina onde togliere il meglio possibile ogni traccia di

(1) Cfr. Jensen, *Beiträge zur Photometrie des Himmels*. Kiel, 1898, pag. 39.

sostanze grasse, che per la loro vivacissima luminescenza ai raggi catodici potevano turbare le misure) ed eliminata con opportuni schermi la possibilità che altre luci, oltre quella da studiare, venissero a cadere sui Nicols del fotometro, si inserivano davanti alla lampadina elettrica e all'oculare O del fotometro dei vetri colorati a seconda del colore della luminescenza da esaminare, affinchè le due parti del campo visivo del fotometro risultassero il più possibile similmente colorate per eliminare la difficoltà di paragonare luci di colore troppo diverso. Ciò fatto si toglieva al fotometro il Nicol N_1 e si cercava coll'altro N_2 la direzione di polarizzazione della parte polarizzata della luce emessa dal cristallo, quindi, inserito di nuovo N_1 disponendolo nella direzione di polarizzazione trovata, si regolava l'intensità della luce colpente il prisma P per modo che fosse sempre più vivace l'illuminazione della porzione di campo visivo ricevente luce dal cristallo; si girava quindi N_2 finchè le due metà del campo visivo fossero illuminate con eguale intensità; l'inverso del quadrato del coseno di questo angolo α_1 dà una misura relativa all'intensità della componente della luce emessa parallela al Nicol N_1; poi girati ambedue i Nicols di 90°, si determinava l'angolo α_2 di cui occorreva girare N_2 rispetto ad N_1 per ottenere di nuovo l'uguaglianza delle intensità luminose delle due metà del campo visivo: il rapporto P fra l'intensità della porzione di luce emessa dal cristallo che è polarizzata e l'intensità della luce totale, è data da:

$$P = \frac{\cos^2 \alpha_2 - \cos^2 \alpha_1}{\cos^2 \alpha_2 + \cos^2 \alpha_1};$$

ogni determinazione di α_1 ed α_2 veniva fatta due volte, girando dapprima N_2 in un senso e un'altra volta subito dopo in senso opposto.

Per evitare una parziale polarizzazione per rifrazione nell'emissione della luminescenza, questa venne sempre osservata sotto un angolo inferiore ai 45°, precauzione più che sufficiente perchè questa polarizzazione sia del tutto trascurabile come risulta dalle formole di Fresnel, dalle misure del Millikan (1) e da esperienze da me eseguite spalmando una lastrina di ebanite con olio minerale (2), il quale sotto i raggi catodici dà una luminescenza molto viva di colore bleu. Inoltre per evitare che l'illuminazione interna del cristallo, prodotta dalla luminescenza della superficie, venga a mescolarsi a questa dopo avere attraversato un certo strato della sostanza cristallina, il cristallo veniva sempre avvolto in carta nera, meno sulla faccia da studiare. Oltre l'illuminazione interna del cristallo, possono pure produrre cause d'errore le

(1) Phys. Review. III, pag. 97.

(2) Questo olio solidificato a 190° dà ancora una luminescenza molto vivace simile a quella emessa allo stato liquido, che dura da 5 a 10 secondi dopo cessati i raggi catodici, mentre quella emessa allo stato liquido sparisce subito.

cavità che talvolta si presentano sulla superficie di certi cristalli; queste cavità emettono anch'esse luce, la quale provenendo da superfici orientate diversamente, potrebbe essere polarizzata diversamente da quella emessa dalla faccia che si studia; per ottenere buoni risultati bisogna limitarsi a scegliere faccie non presentanti grandi irregolarità.

Durante le esperienze preliminari mi sono accorto di un fatto di cui occorre tener conto riguardo a queste misure: Se, ottenuta una buona luminescenza, si fa una serie di misure si osserva che, continuando a funzionare il rocchetto, causa l'emissione di gas da parte del minerale introdotto, il tubo naturalmente peggiora, la luminescenza va diminuendo d'intensità e così pure diminuisce la polarizzazione P. Ecco per esempio una serie ottenuta con un cristallo di diopside, dove per J s'intende l'intensità totale in misura relativa:

P	0,42	0,38	0,36	0,27	0,20	0,09
J	100	80	72	41	30	22

Ora siccome non si può far funzionare il tubo continuando a pompare, finchè il cristallo non emetta più perchè altrimenti si forma su di esso un deposito catodico che impedisce la luminescenza, conveniva cercare un mezzo che permettesse di paragonare fra loro i risultati ottenuti con forme diverse dello stesso cristallo, cioè di esser sicuri di paragonare luminescenze e polarizzazioni ottenute in condizioni eguali. Perciò le misure vennero sempre cominciate quando si manifestava la fluorescenza azzurra dell'aria sul cammino dei raggi catodici; s'interrompeva subito il funzionamento della pompa e si continuava per ogni faccia esaminata a determinare P e J, fino a che cominciava a comparire la fluorescenza biancastra. Siccome i valori di J ottenuti con questo criterio oscillano fra limiti sensibilmente eguali per tutte forme osservate di ogni singolo cristallo, ho creduto giovarmi di questo criterio molto più comodo e quasi altrettanto buono del criterio solito di trovare un tratto di scintilla equivalente al tubo a vuoto.

I cristalli che mi sono potuto procurare, atti a queste ricerche, cioè liberi, con faccie ben formate senza grosse irregolarità, grandi a sufficienza in modo che il fascio catodico non ne colpisse più d'una, e d'altra parte la luce emessa illuminasse tutta una metà del campo visivo del fotometro, sono i seguenti:

Scheelite (Sistema dimetrico $a : c = 1 : 1{,}537$).

Venne studiato un cristallo di Traversella appartenente alla collezione del prof. A. Sella; presenta le 8 faccie della forma $\{111\}$, su esso venne anche praticato un taglio parallelo all'asse z. La fluorescenza presenta gli stessi caratteri di quella prodotta negli esemplari ricordati nella Nota precedente.

Vennero esaminate quattro faccie della forma }111{, (due vennero sacrificate per fare il taglio parallelo all'asse z, e due non si poterono esaminare perchè contenenti delle incrostazioni probabilmente di calcopirite che colla loro luminescenza speciale (1) turbavano le misure) il cui comportamento si può rilevare dalla seguente tabella:

P	0,10	0,06	0,03
J	100	60	38 ;

e quello della superficie parallela all'asse z della tabella:

P	0,16	0,12	0,11
J	100	50	41 .

La luminescenza è anche qui parzialmente polarizzata normalmente all'asse z; in tutte le misure venne adoperato nell'oculare del fotometro il vetro verde, annesso all'istrumento, che lascia passare la regione dello spettro compresa fra $\lambda = 0{,}590$ e $\lambda = 0{,}470$ con un massimo di trasparenza verso $\lambda = 0{,}540$.

Fosgenite (Monteponi, sistema dimetrico $a:c = 1:1{,}0876$).

Cristallo già descritto nella Nota precedente:

Forma {001}		Forma {211}		Forma {210}	
P	J (2)	P	J	P	J
0,00	100	0,11	95	0,12	91
0,00	68	0,06	68	0,08	73

La luminescenza è parzialmente polarizzata normalmente all'asse z; nell'oculare del fotometro venne adoperato il vetro verde.

Zircone (Ilmen, sistema dimetrico $a:c = 1:0{,}6404$.

Cristallo già descritto nella Nota precedente:

Forma {100}		Forma {111}		Forma {001}	
P	J	P	J	P	J
0,31	97	0,19	109	0,00	100
0,29	59	0,16	62	0,00	47
0,26	35	0,14	43		

(1) Durante queste ricerche ho constatato che anche i seguenti minerali presentano la catodo-luminescenza, tutti però in grado molto piccolo: *Ematite*, verde; *Pirite*, bleu-verdastro; *Cinabro*, rosa-violaceo; *Calcopirite*, giallo-rossastro; *Solfo*, bleu.

(2) Bisogna notare che i numeri riportati come corrispondenti a J nei varî cristalli non corrispondono ad una stessa unità di riferimento, perche la luce di confronto si doveva volta per volta regolare in modo che la intensità d'illuminazione della parte di campo visivo ad essa corrispondente fosse la più debole.

La luminescenza è parzialmente polarizzata parallelamente all'asse z; non venne usato alcun vetro colorato davanti all'oculare del fotometro.

Anatasio (Mattogrosso, sistema dimetrico $a:c = 1:1{,}777$.

Cristallo già descritto nella Nota precedente:

Forma {001}		Forma {111}	
P	J	P	J
0,00	100	0,13	96
0,00	39	0,06	52

La luminescenza è parzialmente polarizzata parallelamente all'asse z; nell'oculare del fotometro venne inserito il vetro verde.

Apatite (Sulzbach). Sistema esagonale.

Vennero esaminati il secondo e il terzo esemplare già descritti nella Nota precedente, ambedue a forma di prisma esagono; non potendo disporre di esemplari con molte faccie naturali di sufficiente grandezza, uno dei due esemplari venne sacrificato e su di esso vennero prodotte artificialmente due superfici inclinate sulla base del prisma esagono rispettivamente di 52° e di 26°. I risultati ottenuti si possono compendiare così:

Base prisma esagono		Faccia del prisma esagono		Superficie artificiale a 53° sulla base		Superficie artificiale a 26° sulla base	
P	J	P	J	P	J	P	J
0,00	100	0,18	98	0,13	96	0,08	95
0,00	86	0,15	65	0,11	76	0,07	79
0,00	69	0,14	60	0,09	62	3,03	63
0,00	42	0,10	40	0,07	48		

La luminescenza è parzialmente polarizzata normalmente all'asse del prisma esagono; davanti all'oculare del fotometro venne usato il vetro verde.

Berillo (Elba). Sistema esagonale.

Venne esaminato un grosso cristallo della collezione dell'ing. E. Mattirolo a forma di prisma esagono terminato dalle due basi.

Il cristallo è di color verde-grigiastro-chiaro, non molto trasparente; le faccie sono striate e portano traccie di altro materiale.

Malgrado ciò, tutte le faccie diedero risultati soddisfacentemente concordanti; la luminescenza emessa è di colore bleu chiaro, molto difficile ad attenersi, e scomparisce subito dopo sospeso il funzionamento del rocchetto. Data l'estrema debolezza della luminescenza, non si poterono fare che due sole misure consecutive per faccia, non si potè usare il vetro colorato nell'oculare del fotometro e ci si dovette limitare a porre davanti alla lampadina di confronto un vetro colorato in bleu chiaro. I risultati sono i seguenti:

Base		I punto faccia prisma esagono		II punto faccia prisma esagono	
P	J	P	J	P	J
0,00	100	0,11	92	0,13	100
0,00	38	0,07	70	0,06	54

Della faccia studiata del prisma esagono vennero esaminati due punti diversi, appunto per vedere quanta fosse la diversità di comportamento da punto a punto di una stessa faccia.

La luminescenza era parzialmente polarizzata parallelamente all'asse del prisma esagono.

Diopside (Mussa). (Sistema monoclino $a:b:c = 1{,}0903:1:0{,}5893$; $\beta = 74°,11'$).

Vennero studiati due campioni: uno appartenente al prof. Struewer ed uno all'ing. Mattirolo, i quali si comportarono allo stesso modo qualitativamente; le misure vennero eseguite sul secondo campione. Le caratteristiche della luminescenza osservata si possono riassumere così:

Le faccie della forma $\{100\}$ danno una fluorescenza di colore *giallo-aranciato*, non molto vivace, difficile ad ottenersi, debolmente polarizzata *parallelamente* allo spigolo [001].

Le faccie della forma $\{010\}$ danno una fluorescenza *rossa-scarlatta* vivacissima, facile ad ottenersi, marcatamente polarizzata *normalmente* allo spigolo [001]. Abbiamo qui dunque un caso inaspettato di dicroismo (1) sotto i raggi catodici, accompagnato da un cambiamento nella direzione della polarizzazsone della luce emessa; questo fatto venne riscontrato in ambedue gli esemplari esaminati.

Le faccie delle forme $\{110\}$, $\{310\}$, $\{\bar{2}21\}$, $\{101\}$ danno fluorescenza rossa, vivace, abbastanza facile ad ottenersi, polarizzata come quella emessa dalle faccie della forma $\{010\}$, ma meno marcatamente.

Le faccie della forma $\{001\}$ danno finalmente fluorescenza rossa, mediocremente vivace, relativamente facile ed ottenersi, e non presentante traccia alcuna di polarizzazione sensibile.

Su tutte le faccie la luminescenza emessa scomparisce subito dopo cessata l'azione dei raggi catodici.

Ecco i risultati delle misure quantitative:

Forma {010}		Forma {110}		Forma {$\bar{2}$21}		Forma {310}	
P	J	P	J	P	J	P	J
0,42	100	0,25	98	0,24	100	0,10	89
0,38	80	0,20	80	0,22	81	0,07	75
0,36	72	0,08	31	0,10	39		
0,27	41						

Per la forma $\{101\}$, molto difficile a studiare per la sua piccolezza ed irregolarità, venne fatto solo un tentativo di misura che diede per risultato:

$$P = 0{,}05 \qquad J = 80$$

(1) Il Maskelyne dice di avere osservato un caso dicroismo pel zircone malgrado che io abbia esaminato circa una dozzina di cristalli di zircone, non ho potuto constatare nulla di simile. È vero però che non tutti i zirconi esaminati davano luminescenza dello stesso colore.

In tutte queste misure venne sempre inserito nell'oculare del fotometro un vetro rosso che lascia passare la regione dello spetttro compresa fra $\lambda = 0{,}68$ e $\lambda = 0{,}59$ con un massimo di trasparenza per $\lambda = 0{,}54$.

Per la forma }100{ ho dovuto usare come luce di paragone una lampada molto più debole di quella adoperata per le altre forme del Diopside causa la debolezza della luminescenza emessa e non potei adoperare alcun vetro colorato all'oculare fotometrico; pel massimo d'intensità che ho potuto ottenere risultò $P = 0{,}06$; con intensità minori non si potè compiere misure attendibili (1).

Cerussite (Monteponi). (Sistema trimetrico $a:b:c = 0{,}6102:1:0{,}7232$)

Venne esaminato il primo dei due cristalli descritti nella Nota già ricordata. Dato il colore bleu-verdastro chiaro della luminescenza emessa, venne sempre tenuto nell'oculare del fotometro il vetro verde; la luminescenza è parzialmente polarizzata secondo l'asse *z*. I risultati ottenuti si possono compendiare così:

Forma {110}		Forma {010}		Forma {100		Forma {001}	
P	J	P	J	P	J	P	J
0,48	96	0,44	94	0,32	92	0,00	100
0,43	70	0,38	66	0,27	65	0,00	70
0,37	50	0,33	46	0,21	46		

Degno di nota mi pare la circostanza, che malgrado un intorbidamento di colore bianco nell'interno del cristallo estendentesi fino alla superficie delle forme }001{ e }100{, nessuna influenza si potè constatare sull'ammontare di P.

Barite (Sistema trimetrico $a:b:c = 0{,}6207:1:0{,}7618$).

Vennero esaminati due cristalli gentilmente inviatimi dal prof. Lewis di Cambridge. Il primo (Mambray, Frizinton) di colore leggermente giallastro presentante le forme }110{ }001{ e }012{ diede luminescenza non molto vivace di colore bleu tendente al violetto parzialmente polarizzata normalmente all'asse *z*, precisamente come avevo trovato per il cristallo della collezione Sella già ricordato nella Nota precedente (2). I risultati ottenuti si possono riassumere così:

(1) È notevole il fatto che il Maskelyne non ha potuto trovare traccia di polarizzazione nell'augite da lui esaminata e così pure nell'apatite, nel crisoberillo che pure la mostrano in tutti i campioni da me esaminati. Concordemente col Maskelyne non ho potuto trovar traccia di polarizzazione nella tormalina (di cui esaminai 3 esemplari) nel topazio, nell'andalusite e nell'olivina; anzi in alcuni campioni di andalusite e di olivina non potei ottenere luminescenza alcuna.

(2) Questo cristallo non venne potuto utilizzare in queste ricerche per la limitata grandezza delle sue faccie.

Forma {110}		Forma {001}		Forma {012}	
P	J	P	J	P	J
0,25	90	0,00	100	0,15	95
0,13	40	0,00	30	0,08	50

Stante la debolezza della luminescenza non si poterono fare molte misure consecutive, nè porre all'oculare del fotometro il vetro colorato; mi dovetti contentare di applicare alla lampada di paragone un comune vetro bleu.

Un campione di Barite di Dufton, pure gentilmente concessomi dal prof. Lewis, perfettamente incolore, diede una fluorescenza violetta su tutte le faccie senza alcuna traccia di polarizzazione sensibile.

Crisoberillo (Sistema trimetrico $a:b:c = 0,47:1:0,58$).

Di questo minerale, grazie alla cortesia del prof. Lewis, ho potuto esaminare cinque esemplari dei quali: uno appartenente alla varietà Alessandrite (Ekaterinenburg) presentante alla luce del giorno una colorazione verde-scuro e alla luce del gas un colore violetto-ametista con riflessi giallastri, uno (Ekaterinenburg) colore verde-chiaro alla luce solare e rossastro alla luce a gas tagliato artificialmente, tre infine provenienti da Ceylon color verde-chiaro senza traccia di dicroismo, senza forme cristalline determinate, leggermente opalescenti.

L'alessandrite diede sotto i raggi catodici una fluorescenza abbastanza vivace di colore rosso, marcatamente polarizzata secondo l'asse *z*. I risultati delle misure sono:

Forma {111}		Forma {121}		Forma {011}		Forma {010}	
P	J	P	J	P	J	P	J
0,25	100	0,40	100	0,39	100	0,50	100
0,12	55	0,24	50	0,26	60	0,22	50

Del cristallo tagliato artificialmente ho esaminato una superficie che corrisponderebbe quasi alla faccia naturale {163}, l'orientazione della polarizzazione è la stessa, il colore della luminescenza è pure la stessa, i risultati sono:

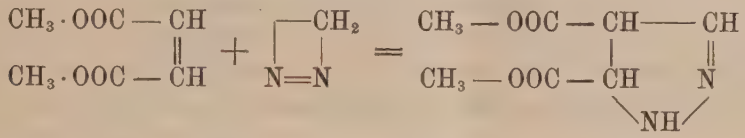
$P = 0,28$ $J = 100$

$P = 0,28$ $J = 60$

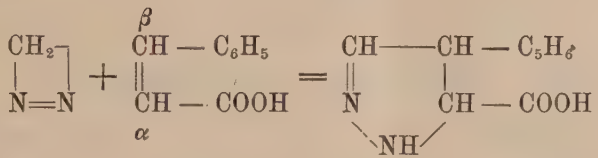
Finalmente gli altri campioni di crisoberillo diedero tutti una fluorescenza celeste pochissimo intensa e del tutto priva di polarizzazione, su tutta la loro superficie conformemente a quanto fu trovato dal Maskeline per gli esemplari da lui esaminati.

Chimica. — *Su alcuni chetoni pirazolinici* (1). Nota di E. Azzarello, presentata dal Socio A. Borzì.

Come è noto dai lavori di H. von Pechmann (2) il diazometano, analogamente all'etere diazoacetico (3), si addiziona ai composti contenenti carbonio in legame etilenico o acetilenico, dando luogo a derivati pirazolinici e rispettivamente pirazolici. Così ad esempio dall'etere metilfumarico si ottiene l'etere metilico dell'acido pirazolin 4-5-dicarbonico (4)



È noto inoltre che lo stesso diazoidrocarburo si addiziona agli acidi olefinmonocarbonici, in modo che il suo atomo di carbonio si salda a quello β dell'acido (5):



e che in generale poi in reazioni simili fornisce un solo fra i prodotti isomeri possibili (6).

Non mi è sembrata adunque priva d'interesse l'azione del diazometano sui chetoni non saturi contenenti gli aggruppamenti $-CH=CH-CO-$ e $-CH=CH-CO-CH=CH-$ onde sottoporre a studio i chetoni pirazolinici che ne sarebbero derivati.

Ho impiegato all'uopo il mono- e il dibenzalacetone: questi reagendo col diazometano forniscono prodotti di addizione ai quali potrebbero spettare diverse formule di struttura, dipendenti dai differenti modi in cui può avverarsi l'unione fra gli atomi dei corpi reagenti.

(1) Lavoro eseguito nel R Istituto chimico di Palermo.

(2) Berichte *27*-1890; *28*-860; *31*-2950; *33*-3590 a 3598.

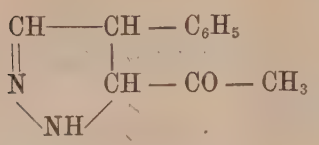
(3) Buchner, Ann. d. Chem. *273*-214.

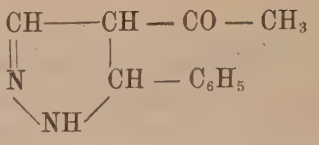
(4) Berichte *27*-1890.

(5) Pechmann e Burkard, Berichte *33*-3591 e 3595

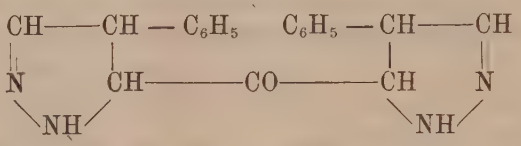
(6) Pechmann, Berichte *28*-861; *32*-2292; *33*-3590 a 35-98. Peratoner e Azzarello Rend. Soc. chim., Roma, seduta 10 aprile 1904.

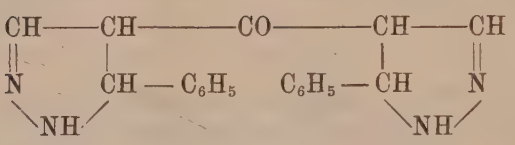
Così il monobenzalacetone potrebbe fornire due chetoni

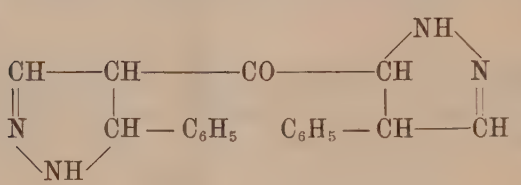
I) 

II) 

e il dibenzalacetone tre chetoni a due nuclei pirazolinici il cui comportamento meritava speciale interesse

A) 

B) 

C) 

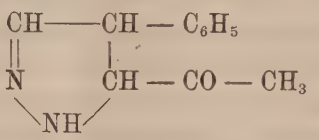
Però, per analogia a quanto ho sopra esposto per il modo in cui generalmente si saldano gli atomi di carbonio, ai prodotti delle reazioni avrebbero dovuto spettare le formule I) e A).

Dal monobenzalacetone in effetti, e come attendevo, un solo derivato pirazolinico fu ottenuto, ma da dibenzalacetone e diazometano sembra invece che si formino almeno due degli isomeri sopra cennati e con molta probabilità quello della formula A) e quello B), giacchè la genesi del terzo per ragioni di simmetria si rende assai inverosimile. Infatti mentre il prodotto di reazione grezzo, che fonde fra 170-200°, contiene una percentuale in azoto che conduce alla composizione $C_{19}H_{18}N_4O$ corrispondente al prodotto atteso, da questa sostanza grezza per lavaggi con cloroformio caldo ho ricavato come residuo insolubile poca quantità di una sostanza fusibile a 214-216° cui spetta la stessa composizione; una piccolissima quantità di un altro prodotto fondente a 174-176°, che mostra reazioni uguali ha quella fusibile a 214-216°, l'ho ottenuta ancora dal cloroformio di lavaggio.

Le grandi difficoltà incontrate nella purificazione di questo prodotto non mi invogliarono a continuarne lo studio, e mi estesi quindi principal-

mente in quello della sostanza ottenuta dal monobenzalacetone che ha tutti i caratteri di un corpo unico. Ad essa per tutte le ragioni di analogia spetta la formula I), che è quella di una 4-fenil 5(3)-acetilpirazolina, formula che viene avvalorata dalla ossidazione del prodotto, il quale si trasforma, sebbene con misero rendimento, nell'acido 4-fenilpirazol 5(3)-carbonico di Knorr (1) e Pechmann (2).

4-fenil 5(3)-acetilpirazolina



Ad una soluzione eterea di diazometano (da 8 cc. di nitrosometilcarbammatoetilico) si aggiungono 4 gr. di benzalacetone sciolto in poco etere; dopo circa 12 ore, svaporando il solvente si ottiene una sostanza bianca cristallina che può depurarsi bene per ripetute cristallizzazioni dall'alcool. Dalla quantità suddetta di benzalacetone si ottiene all'incirca 3 grammi di prodotto di addizione puro.

L'analisi conduce alla formula di una fenilacetilpirazolina:

I. Gr 0,2011 di sostanza diedero gr. 0,5160 di CO_2 e gr. 0,1168 di H_2O
II. Gr 0,2666 " " cc. 34,3 di azoto a 20° e 763 mm.

Su 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{11}H_{12}N_2O$
	I	II	
Carbonio	69,97	—	70,21
Idrogeno	6,45	—	6,38
Azoto	—	14,76	14,89

La fenilacetilpirazolina cristallizza dall'alcool in aghi bianchi che all'aria si colorano leggermente in rosa; è solubile in cloroformio, alcool, etere, acetone e benzolo, poco solubile in ligroina ed acqua. Fonde a 105-106° ed a più elevata temperatura si decompone con sviluppo di gas. Ha reazione neutra, riduce istantaneamente la soluzione alcalina di permanganato potassico e con gli acidi concentrati dà delle colorazioni rosse molto simili a quelle che i derivati non ossigenati dell'1-fenilpirazolina ed eccezionalmente qualche pirazolone danno con i mezzi di ossidazione (3). Sciogliendo una traccia di sostanza in una goccia di acido solforico concentrato, dopo un poco comparisce una colorazione rosso fucsina che passa al violetto mentre i bordi si colorano in rosso con frangie gialle ed infine passa a rosso intenso

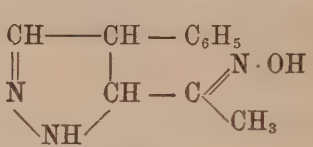
(1) Berichte *28*-700.
(2) Berichte *33*-3596.
(3) Knorr, Berichte *26*-100; Silberstein, C. Bl. 1900, 2, 654; Trener, C. Bl. 1901, 1, 557.

con bordi gialli. Con acido cloridrico o nitrico concentrati dà colorazione rosso-arancio e con acido acetico glaciale colorazione giallo-verdina. Con acido picrico in soluzione alcoolica si resinifica completamente.

In soluzione alcoolica in presenza di poca acqua dà con acido cloroplatinico precipitato rosso-arancio, con cloruromercurico e soluzione ammoniacale di nitrato di argento precipitati gialli. Escludendo l'acqua si ha colorazione rispettivamente rosso-arancio e gialla. Il precipitato ottenuto con nitrato di argento è alterabile, quelli ottenuti con acido cloroplatinico e cloruro mercurico non hanno composizione definita e anch'essi a poco a poco si alterano. Diverse analisi di questi precipitati non mi condussero ad alcun risultato e sono anzi da esse indotto a ritenere che la fenilacetilpirazolina, mentre dà dei composti con i sali metallici, contemporaneamente subisce una ossidazione più o meno profonda. Un campione di sale ottenuto con l'acido cloroplatinico quando era appena preparato, fondeva poco nettamente intorno a 195°. Dopo un paio di giorni divenne bruno ed il punto di fusione s'innalzò a circa 215°.

Per dimostrare la natura acetonica del prodotto ne ho preparato l'ossima.

4-fenil 5(3)-acetilpirazolinossima



Una soluzione alcoolica di fenilacetilpirazolina (1 mol.) e di cloridrato d'idrossilamina (1 mol.) si fa bollire a ricadere per 3-4 ore, previa neutralizzazione con la quantità richiesta di carbonato sodico sciolto in poca acqua. Per aggiunta di acqua quindi si separa l'ossima in cristallini bianchi lucenti allo stato di purezza.

Gr. 0,1287 di sostanza diedero cc. 23,2 di azoto a 20° e 761 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{13}N_3O$
Azoto %	20,64	20,68

La fenilacetilpirazolinossima si presenta in minutissimi cristalli splendenti, fusibili a 181-182°, e che a più elevata temperatura si decompongono con sviluppo di gas. È solubile in alcool, etere ed acetone, insolubile in acqua. Con acido solforico concentrato dà colorazione violetto-rosa con bordi gialli che poi passa al rosso-arancio.

Fatta bollire con acido cloridrico diluito, neutralizzando il liquido resinoso formatosi e distillando nel vuoto, si ottiene un liquido contenente idrossilamina che si riconosce alla riduzione del liquido di Fehling a freddo ed alla colorazione rosso fucsina che dà con nitroprussiato sodico (1).

(1) Gazzetta, *23*, 2, 102.

Ossidazione della 4-fenil 5(3)acetilpirazolina.

Gr. 4 di sostanza sciolta in 50 cc. di cloroformio venne dapprima trasformata in derivato pirazolico versandovi poco a poco gr. 3-4 di bromo pure sciolto in cloroformio. Dopo evaporazione spontanea del solvente restò una sostanza vischiosa bruna che lavai con soda e che ossidai ulteriormente riscaldandola in corrente di anidride carbonica con 500 cc. di soluzione al 10 °/₀₀ di permanganato potassico sino a scomparizione del colore di quest'ultimo. Quindi filtrai, evaporai il liquido sino a ridurlo a 30 cc. circa e precipitai con 2 cc. di acido cloridrico concentrato. Il precipitato dopo due cristallizzazioni da acido cloridrico diluito, si ridusse a qualche centigrammo e si presentava in squamette bianche fusibili nettamente a 252-254° con decomposizione e che riscaldate un po' al disopra del punto di fusione diedero un liquido giallognolo che per raffreddamento solidificava per ritornare a fondere a 222-225°. Questi caratteri sono quelli descritti da Knorr (1) e Pechmann (2) per l'acido 4-fenilpirazol-5(3)-carbonico con la quale sostanza il prodotto da me ottenuto è da ritenersi identico.

Chetone fenilpirazolinico $C_6H_5 — C_3H_4N_2 — CO — C_3H_4N_2 — C_6H_5$.

Gr. 4 di dibenzalacetone, sciolto nella quantità necessaria di etere assoluto, si mescola ad una soluzione eterea di diazometano (da 12 cc. di nitrosometilcarbammatoetilico). Dopo 24 ore circa la reazione è finita ed il prodotto di reazione si è completamente depositato sotto forma di cristalli gialli che, separati dal liquido etereo contenente eccesso di diazoidrocarburo, si fanno bollire prolungatamente con etere per liberarli da tracce di dibenzalacetone che possono contenere. Il rendimento in prodotto grezzo è teorico. È solubile in acido acetico, poco solubile in cloroformio, alcool ed acetone, difficilmente solubile in etere, ligroina, benzolo ed acqua.

Non fonde nettamente osservandosi un principio di fusione a 170° circa e terminando la liquefazione a 200°. Mi fu impossibile cristallizzarlo; fatto bollire con cloroformio, in massima parte si sciolse: il residuo colorato in giallo fondeva a 214-216°, dal cloroformio si separò dopo tempo una piccolissima quantità di una sostanza gialla cristallina fusibile a 174-176°. Ciò mi fece sospettare che il prodotto di reazione fosse un miscuglio d'isomeri; infatti avendo sottoposto ad analisi tanto quello grezzo fondente fra 170-200° quanto la porzione fusibile a 214-216°, ottenuta per lavaggi con cloroformio, ebbi gli stessi risultati:

(1) Loc. cit.
(2) Loc. cit.

I. Gr. 0,1410 di sost. grezza diedero cc. 21,5 di azoto a 22° e 760 mm.
II. Gr. 0,1121 di sost. PF 214-116° diedero cc. 17,1 di azoto a 21° e 758 mm.

	Trovato		Calcolato per $C_{19}H_{18}N_4O$
	I	II	
Azoto %	17,27	17,31	17,61

Ogni tentativo per arrivare ad isolare una quantità di sostanza pura bastevole per espletarne lo studio riuscì vano.

Tanto il prodotto grezzo che le porzioni fusibili a 174-176° e 214-216° hanno reazione neutra, con acido solforico concentrato dànno colorazione gialla che passa a rosso-aranciato, riducono istantaneamente la soluzione alcalina di permanganato potassico e dànno precipitati giallo-rossastri con acido cloroplatinico, cloruro mercurico e soluzione ammoniacale di nitrato d'argento.

Però per analogia con quanto ho osservato sopra per il monobenzalacetone, mi sembra essere fuori dubbio che la reazione descritta sia avvenuta nel modo indicato al principio di questa Nota e che il prodotto grezzo costituito da due isomeri sia da considerarsi come un chetone con due nuclei pirazolinici.

Chimica. — *Sull'ossido superiore del Nichelio* [1]. Nota di I. Bellucci ed E. Clavari, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

Nulla di preciso risulta dalla letteratura chimica in riguardo all'ossido superiore del nichelio. La generalità dei trattati ammette che esso sia rappresentato dall'ossido Ni^2O^3, nel mentre talora accenna molto vagamente alla possibile esistenza di un ossido o di ossidi ancor più elevati. Manca invero un lavoro sistematico, coordinatore delle cognizioni esistenti e specialmente diretto a risolvere tale questione che si affaccia doppiamente importante, perchè dalla esatta conoscenza della forma superiore di ossidazione alla quale può giungere il nichelio, può possibilmente dedursene qualche criterio in pro od in contra alla nuova posizione che oggidì si vuol fare occupare a questo elemento nell'ottavo gruppo del sistema periodico.

Non è d'uopo qui certamente che noi ci fermiamo a considerare tale posizione controversa del nichelio: essa senza dubbio costituisce per il sistema periodico un grave problema da risolversi. Quasi tutti i chimici che si sono recentemente occupati delle determinazioni dei pesi atomici del nichelio e del cobalto, si sono trovati concordi nell'attribuire al nichelio un peso atomico inferiore a quello del cobalto e l'ultimo Berichte della Commissione tedesca dei pesi atomici dà per il cobalto 59,0 e per il nichelio 58,7. Da ciò l'inversione nella posizione relativa occupata fin qui nell'VIII gruppo da questi due metalli, con turbamento di tutta quella mi-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

rabile gradazione che si riscontrava nelle proprietà fisiche e chimiche di questi due elementi, in rapporto sia con quelli eterologhi che con quelli omologhi.

Senza confortarsi nell'opinione di Krüss e Schmidt [1] ed anche di Remmler [2], i quali, al contrario di Winkler [3], sostengono che tanto il nichelio che il cobalto fino ad oggi presi in esame abbiano contenuto delle impurezze finora a noi non rivelate (ed in favore di ciò parlerebbero veramente diversi fatti sperimentali), è da augurarsi che tali determinazioni di peso atomico siano ripetute, ponendo nuove ed ancor più scrupolose cure nella difficile purificazione del materiale d'analisi.

Attratti da questo interessante problema, noi abbiamo eseguito un'estesa serie di ricerche dirette ad accertarsi quale sia realmente la forma superiore di ossidazione alla quale può giungere il nichelio, intorno alla quale esistevano, come si è detto, notizie confuse e contradittorie, in contrasto con le ricerche accurate che sono state invece eseguite in proposito per il cobalto.

Per la ristrettezza dello spazio che ci è qui concesso noi dobbiamo limitarci soltanto a riassumere per sommi capi le conclusioni di queste nostre ricerche, che presto e altrove saranno pubblicate per esteso. In base a tali ricerche, come si vedrà più oltre, possiamo principalmente affermare i seguenti due fatti:

1°) che l'ossido superiore del nichelio è rappresentato dal biossido NiO^2;

2°) che tutto l'insieme delle esperienze porta ad escludere l'esistenza dell'ossido Ni^2O^3, fino ad oggi ammesso da tutti gli autori, e descritto in tutti i trattati come tipo di sesquiossido.

Ne deriva da ciò che gli ossidi del nichelio (facendo astrazione dai possibili tipi salini) sono soltanto rappresentati dal protossido NiO e dal biossido NiO^2, e rimane ancora da dimostrarsi la forma trivalente del nichelio, oggidì unicamente poggiata sull'esistenza effimera dell'Ni^2O^3.

A maggior chiarezza crediamo opportuno anzitutto di dare un rapidissimo cenno su quanto finora si conosce intorno agli ossidi del nichelio superiori alla forma NiO e dei quali fino ad oggi si è ammessa l'esistenza.

Parte storica.

Ni^8O^9, aq.

È stato ottenuto per riscaldamento del carbonato basico a 300° (Rose) [4]

Ni^3O^4

(1) Berichte *22*, 11; 2026 (1889).
(2) Zeitschr. anorg. Chemie, *2*, 221 (1894).
(3) Ibid., *17*, 236 (1898).
(4) Poggend. Annal., *84*, 571.

1°) conducendo ossigeno umido sul cloruro nicheloso scaldato a 350°-440° (Baubigny) (1);

2°) scaldando l'Ni^2O^3 in corrente di idrogeno a 190° (Moissan) (2);

3°) fondendo il nichelio polveroso con biossido di sodio, al rosso (Dudley) (3).

Ni^2O^3.

1°) riscaldando cautamente il nitrato nicheloso, polverato, fino a debole arroventamento e fino a che la massa agitata è divenuta omogenea e più non svolge vapori rossi (Berzelius (4), Vorster (5));

2°) per debole riscaldamento del clorato (Wächter) (6) o del carbonato all'aria (Proust);

3°) per fusione del cloruro nicheloso con clorato potassico (Schulze) (7).

Secondo i dati analitici di questi autori, si deduce che tale ossido presenta generalmente una composizione approssimativa a quella dell'Ni^2O^3 e contiene meno ossigeno di quello che si calcola per tale formola.

Idrati dell' Ni^2O^3.

$Ni^2O^3, 2H^2O$: per elettrolisi di una soluzione alcalina di tartrato di nichelio e potassio. Si depone all'anodo come strato nero splendente: seccato nel vuoto possiede la composizione $Ni^2O^3, 2H^2O$, con un contenuto minore di ossigeno. (Venne effettuata la sola determinazione del nichelio). (Wernicke) (8).

Ni^2O^3, xH^2O: l'idrato nicheloso precipitato di fresco, contenente ancora alcali libero, posto in atmosfera di SO^2 mescolata ad aria ed agitato, viene ossidato ad idrato nichelico, con ozonizzazione dell'aria (Wicke) (9).

Numerosi sperimentatori si sono poi occupati dell'azione che esercitano le soluzioni di ipoclorito, ipobromito e di bromo in presenza di alcali sovra le soluzioni nichelose. Esistono in proposito, come qui sotto si vedrà, notizie molto vaghe e discordanti.

(1) Compt. Rend., *87*, 1082 (1880).
(2) Annal. de chim. et phys. [5], *21*, 199.
(3) Americ. Chemic. Soc., *18*, 901 (1896).
(4) Schw. I., *32*, 156.
(5) Dissertation. Göttingen, 1861.
(6) Journ. für prakt. Chem., *30*, 327.
(7) Journ. für prakt. Chem. [2], *21*, 407.
(8) Poggend. Annalen; *141*, 122 (1870).
(9) Zeitschr. Chemie, *8*, 86 (1865).

Ossidazioni con ipocloriti.

1°. I precipitati che si ottengono dalle soluzioni nichelose, a mezzo dell'ipoclorito di sodio, scompongono l'eccesso di questo svolgendo ossigeno e cloro (Winkelblech) (1).

2°. Mescolando una soluzione nichelosa con acetato ed ipoclorito di sodio e riscaldando all'ebollizione si separa un perossido di nichelio, bleu quasi nero (Popp) (2).

3°. Il perossido di nichelio con eccesso di Na O Cl viene trasformato a temperatura ordinaria nell'ossido superiore Ni^4O^7, svolgendo ossigeno. Riscaldando il miscuglio, tale ossido viene di nuovo ridotto ad Ni^2O^3, e torna a riformarsi l'Ni^4O^7 aggiungendo di nuovo l'Na O Cl (Wicke) (3).

4°. Il miscuglio delle soluzioni cobaltose e nichelose, riscaldato alla ebollizione con Na O Cl + Na OH, porta alla formazione dei relativi sesquiossidi (Fleischer) (4).

5°. Per azione di Na OH e di un eccesso di Na O Cl le soluzioni nichelose, come le cobaltose, danno l'ossido Ni^3O^5, il quale, riscaldato alla ebollizione, insieme al liquido precipitante, si decompone senza formare ossidi inferiori stabili, per quanto sia probabile che la formazione dell'Ni^2O^3 sia una fase del processo. L'Ni^3O^5 si decompone anche durante i lavaggi. Essiccato su acido solforico, perde notevolmente ossigeno e si riduce ad Ni^8O^{11}, $9H^2O$ (Bayley) (5).

6°. L'ossido nero di nichelio, ottenuto con ipoclorito e potassa, risponde esattamente alla formola Ni^2O^3, tanto che può dosarsi volumetricamente il nichelio in base all'ossigeno attivo di quest'ossido (Carnot) (6).

7°. L'ossido di nichelio ottenuto con ipoclorito e potassa è sempre l'Ni^2O^3 (Schröder) (7).

Ossidazioni con bromo.

1°. Per azione di bromo e potassa tanto le soluzioni cobaltose che nichelose portano rispettivamente a Co^2O^3 ed Ni^2O^3 (Donath) (8).

2°. Con bromo e potassa si giunge esattamente ad Ni^2O^3 (Carnot, l. c.).

3°. Aggiungendo alle soluzioni nichelose prima bromo e poi potassa, si ha sempre Ni^2O^3 (Schröder, l. c.).

(1) Annalen der Pharmacie, *13*, 253 (1835).
(2) Annalen der Pharmacie, *131*, 363 (1864).
(3) Zeitschr. Chemie, *8*, 303 (1865).
(4) Journ. prakt. Chemie [2], *2*, 48 (1870).
(5) Chemic. News, *39*, 81 (1879).
(6) Compt. Rend., *108*, 610 (1889).
(7) Chem. Centralblatt, I, 931 (1890).
(8) Berichte *12*, 1868 (1879).

4°. Per azione di bromo e carbonato di sodio sulle soluzioni nichelose si ottengono risultati diversi a seconda che l'operazione si fa procedere rapidamente o lentamente. In certe condizioni possono ottenersi anche ossidi più elevati dell' Ni^3O^5, per quanto non si riuscì ad ottenere il biossido NiO^2.

Non è possibile di utilizzare l'ossigeno attivo di tali ossidi come base stabile di una determinazione volumetrica del nichelio (Campbell e Trowbridge) (1).

Ossidazioni con ipobromiti.

Per azione di ipobromito e potassa sulle soluzioni nichelose si giunge sempre ad Ni^2O^3 (Schröder, l. c.).

NiO^2 (?).

Riscaldando al forno elettrico un miscuglio intimo di Ni^2O^3 e di barite anidra si ottiene una massa fusa grigia, dalla quale con una serie di lavaggi e di levigazioni con acqua e poi con alcool si riesce ad isolare dei piccoli cristalli scuri, brillanti, decomponibili lentamente anche con l'acqua a freddo. L'analisi di questo composto ha portato alla formola $2NiO^2, BaO$ che parlerebbe in favore dell'esistenza del biossido di nichelio (Dufeau) (2).

Come può rilevarsi da questo rapido sguardo storico, le notizie che si hanno intorno all'ossido superiore del nichelio sono piene di contradizioni, e tutto giustificava l'intraprendere in proposito delle ricerche sistematiche e di indole generale.

Parte sperimentale

Era naturale che i tentativi diretti ad indagare quale fosse il grado di ossidazione superiore al quale può giungere il nichelio, dovevano svolgersi preferibilmente per via umida e talora anche a temperature inferiori alla normale. Difatti le ossidazioni furono quasi tutte da noi compiute per via umida, a partire dal solfato nicheloso, puro, cristallizzato, ed effettuate con svariati mezzi di ossidazione (persolfati, ipocloriti, ipobromiti, bromo, cloro elettrolitico), adoperati in quantità relative variabili, in varie condizioni di diluizione acquosa e di temperatura, ed avendo cura costante che permanesse sempre una decisa reazione alcalina (per KHO o per CO^3K^2 a seconda dei casi).

Una speciale serie di esperienze ci ha dimostrato che l'ossido superiore del nichelio qualora si essicchi, o all'aria o sovra disidratanti, perde notevolmente ossigeno. Da qui la necessità da parte nostra di prescindere, nella

(1) Journ. Analitic. and Applic. Chem., *7*, 301 (1903).
(2) Compt. Rend., *123*, 495 (1896).

generalità delle esperienze, dal grado maggiore o minore di idratazione che può conservare quest'ossido ridotto allo stato di secchezza, e, tralasciando questa che era per lo scopo del nostro lavoro una questione del tutto secondaria, di stabilire unicamente il rapporto tra il nichelio e l'ossigeno nei varî idrati nichelici appena lavati e tuttora allo stato umido.

La parte analitica consisteva adunque in dosaggi di nichelio e di ossigeno attivo. Appena che l'idrato nichelico era ben lavato e raccolto su filtro, se ne prelevava una piccola quantità qualsiasi (corrispondentemente non superiore a gr. 0,5 di nichelio), e vi si dosava prima iodometricamente l'ossigeno attivo e quindi nella stessa quantità il nichelio, precipitandolo allo stato di idrato e riducendolo a metallo in corrente di idrogeno. Il nichelio metallico ridotto veniva sempre lisciviato con acqua calda per asportare completamente le tracce di alcali; quindi nuovamente sottoposto alla corrente di idrogeno fino a costanza di peso.

In molti altri casi fu trovato più conveniente e rapido partire da una soluzione di solfato nicheloso, di cui era noto con ogni rigore il titolo in nichelio. Di tale soluzione nichelosa veniva adoperato un numero conosciuto di cmc., se ne precipitava con i varî ossidanti l'idrato nichelico, raccogliendo questo quantitativamente su filtro: si lavava accuratamente e quindi, insieme al filtro, si sottoponeva al dosaggio iodometrico dell'ossigeno attivo. Rapidamente così veniva stabilito il rapporto tra l'ossigeno attivo ed il nichelio.

Qualunque si seguisse di queste due vie, egualmente sicure dal lato del rigore sperimentale, si aveva dunque, come risultato finale, il rapporto tra il nichelio metallico puro e l'ossigeno attivo. Aggiungendo a quest'ultimo l'ossigeno che si calcolava come combinato con il nichelio trovato, allo stato di ossidulo, si aveva la quantità totale di ossigeno nella porzione di ossido analizzata (1).

Con i varî ossidanti adoperati si ebbero risultati diversi, a seconda specialmente delle condizioni di temperatura a cui si sperimentò. Riportiamo qui sotto i limiti estremi entro cui oscillano i valori raggiunti dall'ossigeno nelle singole ossidazioni, ponendo il Ni = 10.

Ossidante	A caldo	A temper. ordinaria	A 0°
Persolfato di K	14,50-14,80	13,60-14,60	16,40-16,45
Ipoclorito di K	14,80-15-80	15,60-15,70	17,56-17,91
Bromo	15,40-17,09	16,38-17,46	18,28-19,07
Ipobromito di K . . .	14,70-17,00	16,40-16,80	—
Cloro elettrolitico . . .	—	15,20-15,60	—

(1) Nei casi in cui si dovettero analizzare idrati nichelici essiccati, per la determinazione dell'ossigeno attivo si ricorse al metodo iodometrico Bunsen, che dette sempre risultati concordanti con le determinazioni volumetriche dell'ossigeno, eseguite arroventando l'idrato nichelico in corrente di CO^2 (dal CO^3Mn) e raccogliendo l'ossigeno in azotometro Schiff, a potassa.

In base a questi risultati ed a quelli generali del nostro lavoro, possiamo affermare:

1°. Tanto a caldo che a temperatura ordinaria lo stesso ossidante dà pressochè i medesimi rapporti Ni/O; àlla temperatura di 0°, questi però si elevano notevolmente. Il grado di ossidazione che si raggiunge è quindi, a parità delle altre condizioni, in funzione della temperatura alla quale si eseguisce l'ossidazione.

2°. Sul grado dell'ossidazione, oltre che la natura dell'ossidante, influisce notevolmente la celerità con cui si compiono le operazioni inerenti all'ossidazione. I rapporti più bassi sono stati ottenuti allorchè il precipitato si mantenne a lungo in contatto con l'eccesso dell'ossidante; così nell'ossidazioni con persolfato, a temperatura ordinaria, per le quali vennero eseguiti lenti lavaggi per decantazione.

3°. Nessuno degli ossidanti sperimentati ha portato alla formazione dell' Ni^2O^3. I rapporti che si avvicinano a quello che si calcola per Ni^2O^3 (Ni/O = 10/15) non sono da considerarsi che come retrocessioni progredienti di una forma di ossidazione superiore.

4°. Il massimo rapporto Ni/O cui noi siamo pervenuti è di 10/19,07, vicinissimo come vedesi al rapporto 10/20, quale si calcola per il biossido NiO^2. È stato ottenuto per azione del bromo, in presenza di un eccesso di CO^3K^2, eseguendo tutte le operazioni alla temperatura del ghiaccio fondente ed i lavaggi con soluzione concentrata di CO^3K^2. Questo elevato grado di ossidazione e tutta la serie delle ossidazioni con bromo, a bassa temperatura, rivelano l'esistenza del biossido NiO^2, finora unicamente poggiata sull'interpretazione che Dufeau (loc. cit.) ha creduto di dare ai suoi dinicheliti, ottenuti alla temperatura del forno elettrico.

5°. Il biossido di nichelio si presenta con una stabilità limitatissima; perde molto facilmente ossigeno e più o meno a seconda delle condizioni. È però perfettamente irrazionale attribuire ad ognuno dei rapporti Ni/O, che possono risultare casualmente all'analisi, una possibile formola di ossido, come da taluni si è fatto sin qui (es. Ni^3O^5, Ni^4O^7, ecc).

6°. Il biossido di nichelio perdendo ossigeno non si arresta alla forma Ni^2O^3, che pur dovrebbe costituire un punto di sosta relativamente più stabile. Essiccandosi (all'aria, su $CaCl^2$, a 100°) passa *sempre* a rapporti inferiori che si aggirano vicini al Ni/O = 10/14,0 (corrisponderebbe a $2NiO^2$, $3NiO$) ed anche in altri casi a rapporti inferiori (10/13,0).

7°. L'ossido superiore del nichelio deve quindi ritenersi rappresentato dal biossido, a somiglianza dei suoi antichi omologhi, palladio e platino. L'esistenza dell' Ni^2O^3 non si rivela in alcun caso. L' Ni^2O^3 che si descrive come ottenuto per via secca (vedi parte storica), per riscaldamento cioè del nitrato, clorato, ecc., contiene sempre quantità di ossigeno notevolmente inferiori al rapporto che si calcola per Ni^2O^3. Le numerose prove che noi

abbiamo ripetuto in proposito ci hanno logicamente dimostrato che riescono vani i tentativi diretti ad ottenere per via secca un ossido superiore così poco stabile, il quale soltanto per essiccamento all'aria si riduce sotto al rapporto Ni^2/O^3.

8°. Per prove di confronto eseguite infine con l'ossido cobaltico Co^2O^3 , xH^2O (ottenuto da una soluzione cobaltosa a caldo con $K^2S^2O^8$) ci è risultato che questo, anche essiccato a 100° mantiene invece perfettamente inalterato il suo grado di ossidazione. Inoltre un ossido di cobalto (ottenuto, come Hüttner (1), con I + KHO) avente allo stato umido un grado di ossidazione Co/O = 10/17,8, essiccandosi si è stabilmente ed esattamente arrestato al rapporto Co^2O^3.

Per tutto ciò adunque il nichelio si discosta grandemente dal cobalto che ha forme trivalenti nettamente sviluppate, tra le quali molto notevoli gli allumi. Non è da escludersi in senso assoluto che un ossido Ni^2O^3 possa talora casualmente ottenersi. In certe speciali condizioni ad es., si ottiene apparentemente anche l'ossido Pt^2O^3 che Dudley (2) aveva creduto un sesquiossido di platino e che Wöhler (3) recentemente ha dimostrato non essere altro che un miscuglio dei due ossidi PtO^2 e PtO. Ma tanto l'Ni^2O^3, qualora si riuscisse ad ottenerlo, che l'Ni^3O^4, il quale, per quanto si conosce, non mostra analogia con l'Fe^3O^4, devono riguardarsi come si riguardano ad es. il Pb^2O^3, il Pb^3O^4, come formati cioè dalla varia combinazione del biossido NiO^2 con il protossido NiO. All'infuori dell'ossido nessun composto si conosce oggidì per il nichelio, il quale appartenga ad una forma superiore alla NiX_2', ed anche i tentativi recentissimi eseguiti in proposito dal Tubandt (4), non hanno certamente condotto ad alcun risultato sicuro e veramente attendibile.

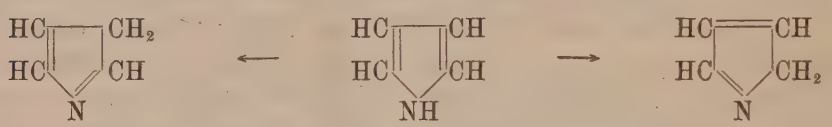
Nell'apprezzamento delle forme di ossidazione del nichelio si è stati sempre e si vuole essere tuttora influenzati dalle analogie che tale metallo presenta con il cobalto, specialmente sotto riguardi fisici. Nichelio e cobalto si rinvengono poi quasi sempre uniti in natura: costituiscono alcune specie minerali isomorfe [così ad es. gli arseniati $(AsO^4)^2Ni^3$, $8H^2O$ ed $(AsO^4)^2Co^3$, $8H^2O$], ma questo isomorfismo ha lo stesso valore che può avere ad es. quello che manifesta la Bunsenite NiO, da un lato con il Periclasio MgO e dall'altro con la Manganosite MnO. Da esso non può trarsi alcuna deduzione per ammettere forzatamente un'analogia completa nelle forme superiori di ossidazione del nichelio e del cobalto.

(1) Zeitschr. anorg. Chem., *27*, 109.
(2) Americ. Chemic. Journ., *28*, 59 (1902).
(3) Zeitschr. anorg. Chem., *40*, 453 (1904).
(4) Zeitschr. anorg. Chem., *45*, 73 (1905).

L'insieme delle nostre esperienze fa concludere che al nichelio spettino soltanto i due tipi di ossidi NiO ed NiO^2 (non considerando i tipi salini), di modo che esso resta più che mai ad occupare con diritto quel posto che finora ha avuto sopra al palladio ed al platino, resistendo tenacemente alle sfavorevoli determinazioni del suo peso atomico.

Chimica. — *Trasformazione dei pirroli in derivati del pirazolo* (1). Nota di V. Castellana, presentata dal Corrispondente A. Angeli.

Il cloruro di diazobenzolo agisce sui pirroli e sugli indoli per dare origine a sostanze che venivano riguardate come azocomposti; ma il fatto che i pirroli e gli indoli possono reagire nelle forme tautomere (2) provenienti dalla migrazione dell'idrogeno imminico secondo gli schemi:



ha reso probabile, come per il primo ammise Bamberger (3) ed in seguito ha dimostrato Plancher (4) che la maggior parte di questi prodotti siano da considerarsi come idrazocomposti.

Era quindi da aspettarsi che il benzolazopirrolo, come fa il nitrosopirrolo, reagisse con l'idrossilammina per dare prodotti che derivano dall'idrolisi dell'anello pirrolico.

Allo scopo di portare un nuovo contributo alla conoscenza di questi interessanti composti, e per confermare la superiore veduta, dietro invito del prof. Angeli, ho studiato l'azione dell'idrossilammina sul benzolazo-$\alpha\alpha'$-dimetilpirrolo di O. Fischer e Hepp (5); e, sebbene le mie esperienze siano incomplete, tuttavia giudico opportuno fare un cenno sopra alcuni risultati cui sono pervenuto.

Azione dell'idrossilammina sul benzolazo-$\alpha\alpha'$-dimetilpirrolo.

Alla soluzione alcolica del monoazo-$\alpha\alpha'$-dimetilpirrolo, preparato seguendo le indicazioni di O. Fischer ed Hepp, venne aggiunto un forte eccesso di

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università di Palermo.

(2) Angeli, Rend. Acc. dei Lincei, 1° sem. 1899, 218.

(3) Liebig. Ann. 305 (299).

(4) Gazz. Chim. it. 1902 (450).

(5) Berichte, 19 (2251).

cloridrato d'idrossilammina e di soda caustica, e si pose a ricadere per alcune ore a b. m. sino a che un po' del liquido versato in acqua non intorbidava quasi più. Distillato l'alcool, si trattò con acqua e si filtrò per separare l'idrazocomposto rimasto inalterato.

Acidificando con acido acetico, dal filtrato si separa una sostanza gialla che cristallizzata dal benzolo si presenta in minuti aghi che fondono a 175°.

Gr. 0,1930 di sostanza diedero gr. 0,4726 di CO_2 e gr. 0,1140 di H_2O.

Gr. 0,1924 dettero cmc. 32,7 di azoto a 747 mm. ed a 21°.

Gr. 0,1824 fornirono cmc. 31 di azoto a 750 mm. ed a 22°.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{12}H_{13}N_3O$
C	66,78		66,97
H	6,56		6,05
N	19,40	19,41	19,53

La sostanza fornisce un *monobenzoilderivato*, che facilmente si prepara seguendo il metodo di Baumann e Schotten.

Al prodotto sciolto in soluzione di idrato sodico mantenuto freddo, si aggiunse, goccia a goccia, agitando, del cloruro di benzoile fino a persistenza del suo odore.

Si ottenne così una sostanza che fu lavata con soluzione diluita di soda caustica e con acqua.

Il prodotto secco, fu cristallizzato dall'etere petrolico dal quale si separa in cristalli gialli che fondono a 156°.

All'analisi si ebbero numeri concordanti con la formola:

$$C_{19}H_{17}N_3O_2$$

Gr. 0,3162 di sostanza diedero cmc. 36,5 di azoto a 749 mm. ed a 22°.

	Trovato %	Calcolato
N	13,16	13,16

Per azione invece dell'acido solforico diluito perde idrossilammina e dà un *chetone*.

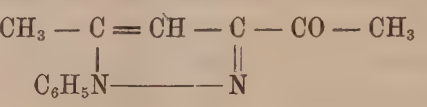
Mettendo a bollire per 20-30 minuti il prodotto primitivo con acido solforico al 25 %, per raffreddamento si separa una sostanza rosso-scura, che, cristallizzata dall'etere petrolico, in presenza di carbone animale, si presenta in lunghi aghi quasi bianchi che fondono a 90°.

Gr. 0,1994 di sostanza fornirono cmc. 24,5 di azoto a 749 mm. ed a 22°.

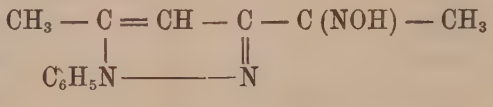
	Trovato %	Calcolato
N	14,01	14,00

Sciolto in alcool metilico, esente d'acetone, dà iodoformio e *per azione dell'idrossilammina si riottiene l'ossima.*

Il prodotto di azione dell'idrossilammina sul benzolazopirrolo è dunque una mono-ossima; e siccome il chetone cui dà origine fornisce la reazione dei pirazoli di Knorr, la sua struttura con tutta probabilità sarà rappresentata dalla formula:



da cui per la sostanza primitiva segue l'altra:



che dà completamente ragione di tutto il suo comportamento.

L'idrossilammina reagisce quindi sul cosidetto azodimetilpirrolo come sopra i pirroli e nitrosopirroli, solamente invece di ottenersi diossima ovvero triossima, si perviene alla monossima di un derivato del pirazolo.

Chimica. — *Azione dell'idrossilammina sull'etere dimetil-piron-dicarbonico* (1) Nota di F. Carlo Palazzo, presentata dal Socio A. Borzì.

Fallito il tentativo di giungere agli eteri del composto $C_7H_9O_4N$ impiegando α-alchil-idrossilammine (2), rimaneva tuttavia indecisa la questione fondamentale, se questo composto contenesse, oppur no, un residuo ossimidico.

Un risultato decisivo in questo senso ebbero altre esperienze, di natura sintetica. Esse non lasciano alcun dubbio sulla struttura da assegnarsi al prodotto $C_7H_9O_4N$ ed oltre a ciò chiariscono il singolare comportamento dell'etere dimetil-piron-dicarbonico nella reazione con l'idrossilammina.

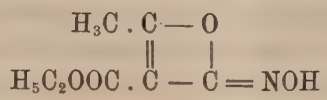
Nella presente Nota discuto, riassumendoli, i risultati di tali ricerche; in altre Note successive saranno descritte le esperienze eseguite in proposito.

Il concetto che mi guidò nei tentativi di sintesi, scaturì dalle considerazioni che seguono.

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico di Palermo.

(2) Vedi la Nota precedente, dello stesso titolo, pag. 156.

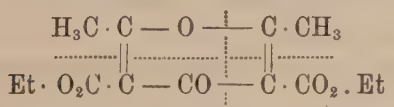
Fra le diverse formule che in una precedente Nota (1) vennero prese in esame per la struttura del prodotto $C_7H_9O_4N$, fu prescelta allora la formula seguente:

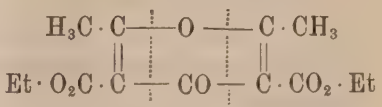


E ciò: in primo luogo, perchè la facilità con cui la sostanza viene distrutta dagli acidi faceva preferire un nucleo non azotato a 4 atomi, certamente più labile di uno azotato a 5 atomi; secondariamente, perchè, ammessa per l'etere pironico una costituzione dissimetrica, la superiore formula permetteva di chiarire la genesi del composto azotato in maniera ben semplice, e sopratutto senza avere da invocare idrolisi di sorta.

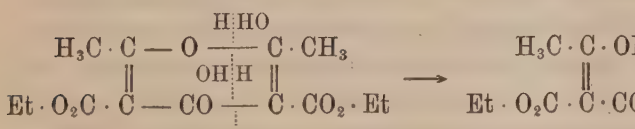
Dimostratasi intanto erronea la supposizione che all'etere dimetil-pirondicarbonico potesse spettare la cennata struttura dissimetrica (2), era necessario immaginare nella reazione di esso con l'idrossilammina delle idrolisi quali che fossero. Un semplice esame del comportamento dell'etere pironico nell'idrolisi per alcali mi fornì allora il punto di partenza per le esperienze sintetiche in parola.

Conrad e Guthzeit avendo studiato quantitativamente la scissione di questo etere con idrato di bario (3), vennero alla conclusione che essa deve intendersi avvenuta secondo 2 diversi schemi:

(I) 

(II) 

Ora nel caso dello schema II è assai probabile che le *prime* idrolisi vadano nel senso seguente:



che cioè *dapprima* si formino una molecola di etere acetacetico ed una di etere carbossil-acetacetico (acetil-malonato acido di etile) che l'alcali idrolizza indi in vario modo.

Prendendo le mosse da questa ipotesi, studiai l'azione dell'idrossilammina sull'etere acetil-malonico: siccome da questa reazione si ottiene in realtà

(1) Gazzetta, *34*, I, 458 (1904).

(2) Cfr. il comportamento dell'etere con il bromo che venne studiato di proposito, Giornale di scienza naturali ed economiche di Palermo, vol. XXV, 207 (1905).

(3) Berichte *20*, 154 (1887).

l'identico prodotto $C_7H_9O_4N$ che dall'etere pironico, la struttura di esso risulta per questo solo fatto già chiarita. Infatti, mentre il composto in parola si può in vario modo far derivare dall'etere di Conrad e Guthzeit, dal che risultano formule di costituzione ugualmente probabili, partendo dall'acetil-malonato di etile (o etere carbossietil-acetacetico) non vi è, in base al materiale sperimentale conosciuto, che un'unica maniera d'interpretare la reazione, come subito dirò.

Poichè, com'è noto, l'idrossilammina agisce sugli eteri degli acidi, aromatici e grassi, per dare acidi idrossammici (1), si potrebbe essere indotti a vedere nella reazione dell'idrossilammina sull'etere acetil-malonico una preliminare formazione dell'acido idrossammico seguente

$$\begin{array}{l} H_3C\,.\,C-OH \\ \quad\quad\| \\ H_5C_2OOC\,.\,C-CO\,.\,NHOH \end{array} \quad \text{risp.} \quad \begin{array}{l} H_3C\,.\,C-OH \\ \quad\quad\| \\ H_5C_2OOC\,.\,C-C(OH):NOH \end{array}$$

Infatti il composto $C_7H_9O_4N$, quello che in realtà si ricava dalla reazione, potrebbe provenire dall'anidrificazione di un cosiffatto acido idrossammico ipotetico $C_7H_{11}O_5N$, per es. secondo gli schemi:

$$\begin{array}{l} H_3C\,.\,C-O \\ \quad\quad\| \quad\quad\diagdown NH \\ H_5C_2OOC\,.\,C-CO \end{array} \quad \text{ovvero} \quad \begin{array}{l} H_3C\,.\,C-O \\ \quad\quad\| \quad\quad| \\ H_5C_2OOC\,.\,C-C=NOH \end{array}$$

Ma la reazione in parola non si può, per varie ragioni, interpretare a questo modo.

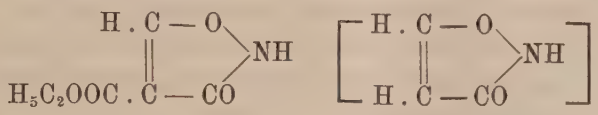
Innanzi tutto è da osservare che l'etere malonico $CH_2(COOC_2H_5)_2$, di cui l'etere carbossietil-acetacetico è il derivato mono-acetilico, si comporta con l'idrossilammina in maniera alquanto diversa dal suo omologo inferiore l'etere ossalico ed in generale dagli altri eteri carbonici. Nella reazione con l'idrossilammina, ambidue gli ossietili vengono eliminati e s'introducono due atomi di azoto, ma il composto $C_3H_6O_4N_2$, così generato, non rappresenta, siccome ritenne Hantzsch (2), l'atteso acido malon-diidrossammico $CH_2(C(OH):NOH)_2$; per varie ragioni, recentemente messe avanti da U. Schiff (3), esso deve interpretarsi invece come acido idrossam-ossim-malonico $HOOC.CH_2.C(NHOH):NOH$.

Ora, una reazione analoga non si verifica certamente sull'etere acetil-malonico, giacchè il prodotto ricavato in questo caso contiene un carbossietile intatto — ciò che risulta dal suo comportamento con gli acidi minerali, clo-

(1) Berichte *27*, I, 799 (1894); Berichte *22*, 1270 (1889).
(2) Berichte *27*, 803 (1894).
(3) Annalen der Chemie *321*, 363 (1902).

ridrico, jodidrico, solforico, e col permanganato — ed ha solamente un atomo di azoto.

Anche un altro etere del resto, l'etere dicarbossil-glutaconico, si comporta con l'idrossilammina in maniera ben diversa dagli altri eteri carbonici. Ruhemann (1) che studiò tale reazione ne ottenne (con eliminazione di etere malonico e di alcool) un prodotto $C_6H_7NO_4$ che considerò come derivato di un ipotetico « *pirossolone* ».



piroxolone ipotetico

Ma, come fece subito notare Claisen, occupato in ricerche analoghe (2), e come lo stesso autore inglese riconobbe in seguito (3), il prodotto $C_6H_7NO_4$ possiede un nucleo diversamente configurato, il nucleo, cioè, di un iso-oxazolone. Esclusa per ciò l'unione diretta del gruppo imidico al carbonile, non è possibile interpretare la prima fase della reazione come formazione di acido idrossammico.

Indipendentemente da queste considerazioni, due serie parallele di ricerche, note, sugli eteri acil-acetici, mostrano inoltre che nella reazione della idrossilammina sull'etere acetil-malonico (carbossietil-acetacetico) non può prendere origine che un derivato dell'iso-oxazolone.

Tenendo conto anzitutto delle ricerche di Claisen (4), Hantzsch (5), R. Schiff e G. Viciani (6), Uhlenhuth (7), dalle quali risulta che gli eteri acil-acetici reagiscono con l'idrossilammina fornendo degli iso-oxazoloni, si prevede un'analoga reazione per l'etere acetil-malonico, il quale, anche per il suo modo di formazione più semplice (8), è da considerarsi come un derivato dell'etere acetacetico (carbossietil-acetacetico).

Alla stessa conclusione portano le esperienze di Schott (9) sull'azione della fenilidrazina sopra gli eteri acil-malonici.

L'etere diacetil-malonico reagisce con la fenilidrazina dando luogo contemporaneamente a un derivato pirazolonico ed a β. acetil-fenilidrazide

(1) Berichte *30*, I, 1083 (1897).
(2) » *30*, II, 1480 »
(3) » *30*, II, 2031 »
(4) Berichte *24*, 140 (1891).
(5) » *24*, 497 »
(6) » *30*, I, 1159 (1897).
(7) Annalen der Chemie, *296*, 37 (1897).
(8) Da etere rame-acetacetico ed etere cloro-carbonico, Annalen der Chemie, 266, 110 (1891).
(9) Berichte *29*, II, 1985 (1896).

$CH_3 . CO . NH . NH . C_6H_5$; da ciò risulta che venendo uno degli acetili eliminato, il prodotto di reazione pirazolonico è fornito dall'etere *mono*-acetil-malonico. Considerando allora che quelle stesse sostanze (p. es. etere acetacetico) che si condensano con la fenilidrazina in derivati pirazolonici, si condensano ugualmente con l'idrossilammina in derivati iso-oxazolonici, la reazione di questa sull'etere acetil-malonico viene senz'altro chiarita: il prodotto risultante dovrà essere un derivato dell'iso-oxazolone.

La conclusione è tanto più sicura inquantochè il parallelo ora stabilito è avvalorato dal comportamento dell'etere diacetilmalonico con l'idrossilammina, del tutto analogo a quello con la fenilidrazina. Anche in questa reazione, che fu da me studiata di proposito, si ricava lo stesso prodotto $C_7H_9O_4N$ che dall'etere pironico e dall'etere acetil-malonico, mentre uno degli acetili, che nel caso della fenilidrazina viene eliminato come β. acetil-fenilidrazide, viene qui saponificato in forma di acido acetidrossammico $CH_3 . CO . NH . OH$.

La migliore conferma di questa maniera di vedere si trova del resto nella reazione della stessa idrossilammina sopra il più semplice etere acil-malonico, l'etere etossi-metilen-malonico $H_5C_2O . HC : C : (COOC_2H_5)_2$. Anche in questa reazione, studiata da Claisen [1], prende origine un derivato iso-oxazolonico, per cui è da escludersi la supposizione che l'idrossilammina possa agire in altro senso sull'omologo superiore dell'etere formil-malonico, l'etere carbossietil-acetacetico (acetil-malonico).

Quanto al comportamento del composto $C_7H_9O_4N$ esso è in perfetta armonia con questa maniera di interpretarne la costituzione, giacchè corrisponde esattamente a quello di tutti quanti gli iso-oxazoloni noti.

Come tutti gli iso-oxazoloni [2], esso è incoloro e cristallizza bene. Il suo punto di fusione è alquanto elevato e si aggira intorno a 170° come quello di varî iso-oxazoloni, specialmente degli omologhi inferiori, metil- e carbossietil-iso-oxazolone, i quali fondono rispettivamente a 169-170° ed a 160-165°. Il composto $C_7H_9O_4N$ è discretamente solubile nell'acqua con reazione fortemente acida; si scioglie facilmente negli alcali fissi, nell'ammoniaca, nei carbonati alcalini formando sali, decompone i carbonati alcalino-terrosi già a freddo e non ha azione sugli ossidi dei metalli pesanti. I sali alcalini, compreso quello ammonico, si sciolgono facilmente nell'acqua e non sono idrolizzati; meno solubili, sono i sali alcalino-terrosi e quasi insolubili i sali dei metalli pesanti. Gli acidi minerali, non l'acido acetico, pongono in libertà da essi il prodotto acido. Tutti i sali indistintamente (potassico, baritico, argentico) non derivano dall'iso-nitroso-acido, ma dall'iso-oxazolone stesso, per sostituzione di un atomo di idrogeno con un equivalente di metallo. Come tutti gli iso-oxazoloni, la sostanza $C_7H_9O_4N$ in soluzione alcoolica si colora col cloruro ferrico in rosso-bruno e probabilmente viene pure ossidata da un eccesso di reattivo. Infatti è facilmente ossidabile; il permanganato, in soluzione neutra, vi agisce con sviluppo di calore e produce una demolizione completa della molecola. La molecola viene pure distrutta dagli acidi e dagli alcali, ciò che è caratteristico di varî iso-oxazoloni.

(1) Annalen der Chemie, *297*, 81 (1897.

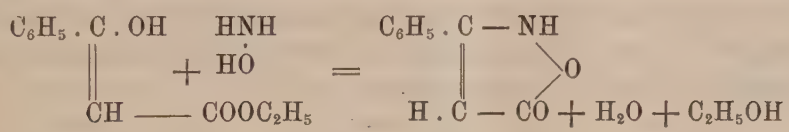
(2) Cfr. Uhlenhuth che fa un riassunto delle proprietà salienti di questi composti; l. c., pag. 35.

Un sol punto rimane dopo ciò da chiarirsi, che riflette sempre la costituzione del prodotto $C_7H_9O_4N$ e sino a certo punto anche quella degli iso-oxazoloni in generale.

Sacondo Claisen (1), che per il primo ha avuto derivati dell'iso-oxazolone, questi s'interpretano come anidridi di isonitroso-acidi, cosicchè il nucleo è da formularsi come segue:

In armonia con tale formula, chetometilenica, il fenil-iso-oxazolone fornisce infatti con l'acido nitroso un isonitroso-derivato, e un idrazone col cloruro di diazonio. Anche Hantzsch (2), e R. Schiff e G. Viciani (3), i quali ottennero analoghi prodotti di condensazione dall'etere acetacetico e suoi omologhi, mantennero per il nucleo la formula superiore.

Più recentemente Uhlenhuth (4) è portato invece a concepire in altro modo tale nucleo e ad interpretare diversamente la reazione da cui esso prende origine. Fondandosi sul fatto che l'etere metilico del fenil-iso-oxazolone, saponificato con potassa, elimina metilamina, egli ritiene che nella reazione della idrossilammina sugli eteri acil-acetici questi si comportano da composti ossidrilici; secondo lui, infatti, soltanto in tale supposizione si perviene ad un nucleo con l'idrogeno acido all'azoto:



Il citato autore mentre viene a questa conclusione, fondata sull'esperienza, non fa per nulla rilevare in qual modo essa possa mettersi d'accordo con le cennate esperienze di Claisen e di R. Schiff e G. Viciani, le quali dimostrano in varî iso-oxazoloni, compreso il fenil-iso-oxazolone, la presenza di un gruppo metilenico.

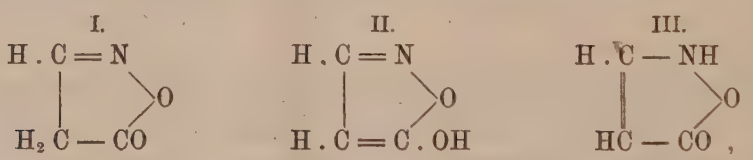
Una difficoltà analoga può sorgere per il prodotto azotato ottenuto dall'etere di Conrad e Guthzeit. Mentre questo composto, per la sua genesi dall'etere carbossietil-acetacetico, rappresenta come si è discusso, un derivato

(1) Loc. cit.
(2) Loc. cit.
(3) Loc. cit.
(4) Loc. cit.

iso-oxazolonico, il suo etere etilico non ha l'etile all'azoto, giacchè saponificato con potassa non elimina etilamina, mentre d'altra parte l'etile viene distaccato dall'acido jodidrico con somma facilità (1). La difficoltà può sembrare anzi più grave in quanto che essendo da escludersi, in base a misure spettrometriche di Brühl (2), la forma chetonica dell'etere carbossietil-acetacetico, si deve ammettere che questo reagisca con l'idrossilammina proprio nel senso indicato da Uhlenhuth per gli eteri acil-acetici.

Ulteriori osservazioni di Claisen e di Raube eliminano invece completamente tale difficoltà.

Avendo riguardo alle ricerche di Uhlenhuth, Claisen afferma (3) che la costituzione degli eteri non può sempre utilizzarsi come criterio per decidere della costituzione delle forme fondamentali. Se già nel caso generale di composti labili, capaci di fornire due serie di derivati, non è sempre possibile dedurre con sicurezza la costituzione della forma fondamentale, tautomera, da quella dei derivati, tantomeno possono valere le conclusioni tratte dalla costituzione dei derivati quando questi vengono ottenuti da sali di argento della forma fondamentale. Claisen mantiene per ciò l'antica maniera di formulare il nucleo, con l'azoto terziario, ed attribuisce la reazione cromatica col cloruro ferrico, comune a varî iso-oxazoloni, al gruppo cheto-metilenico. Quanto al comportamento dei sali di argento degli iso-oxazoloni con i joduri alchilici, in esso è da vedersi piuttosto, sempre secondo Claisen, un'analogia con i pirazoloni, p. es., col metil-fenil-pirazolone, il quale, senza contenere idrogeno imidico, dà un N . (metil)-etere allorchè il suo sale d'argento è trattato con joduro di metile. Difatti, fondandosi su questa analogia, si prevede la possibilità di ricavare pure dagli iso-oxazoloni eteri al carbonio, eteri all'ossigeno ed eteri all'azoto, giacchè per il nucleo ipotetico possono prendersi in considerazione schemi come i seguenti:

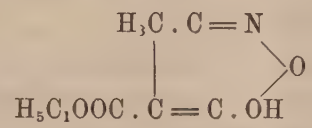


analoghi a quelli che, in base alle ricerche di L. Knorr, vengono in esame per i derivati del pirazolone (4).

Ora la possibilità della forma II è in realtà dimostrata dalle esperienze di Raube (5) sul fenil-iso-oxazolone, ottenendosi da questo, per azione di cloruro di benzoile, due eteri isomeri, uno all'azoto, l'altro all'ossigeno.

(1) Cfr. la determinazione di ossietili su quest'etere in Gazzetta l. c.
(2) Journ. f. prakt. Chemie, *50*, 182 (1894).
(3) Berichte *30*, 1480 (1897).
(4) Si sostituisca all'ossigeno anidridico l'imidogruppo.
(5) Berichte 30, II, 1614 (1897).

Con l'ipotesi della mobilità dell'idrogeno, che queste esperienze giustificano, si elimina anche ogni difficoltà relativamente alla costituzione del composto $C_7H_9O_4N$. Come nei varî iso-oxazoloni l'acidità dipende, a parere di Claisen (1), dalla presenza del gruppo . CO . CH . CO . , così pure nel caso speciale che mi occupa l'acidità dipende da quest'ultimo gruppo. Se poi già l'iso-oxazolone, in cui è sostituito un gruppo *fenile*, può, secondo le cennate esperienze di Raube, reagire anche nella forma enolica, non può meravigliare il fatto che il composto $C_7H_9O_4N$ reagisce *unicamente* nella forma enolica:



γ-Metil. β-carbossietil-iso-oxazolone.

quando si considera che l'ingresso del carbossietile in posizione β rinforza notevolmente, come di solito, il carattere acido e favorisce la forma con legame etilenico.

Di tale supposizione, peraltro, si può, volendo, trovare una conferma nel fatto che mentre gli α - ed i γ -piridoni son capaci di fornire, a seconda dei reattivi impiegati, O . eteri ed N . eteri (2), la β. ossi-piridina fornisce — almeno a quanto risulta dai tentitivi finora noti — derivati che corrispondono unicamente alla forma fenolica. Un iso-oxazolone configurato dunque secondo III, contenente cioè i gruppi NH e CO in posizione β fra loro, dovrà con ogni probabilità ritenersi stabile solo in casi specialissimi: esso reagirà di preferenza secondo la forma II, la quale è nello stesso tempo anche la forma desmotropa di I (3).

Chiarita così la costituzione del prodotto azotato ottenuto dall'azione dell'idrossilammina sugli eteri acetil-malonici, resta da esaminarsi in che modo lo stesso prodotto può prendere origine nella reazione dell'idrossilammina sull'etere dimetil-piron-dicarbonico.

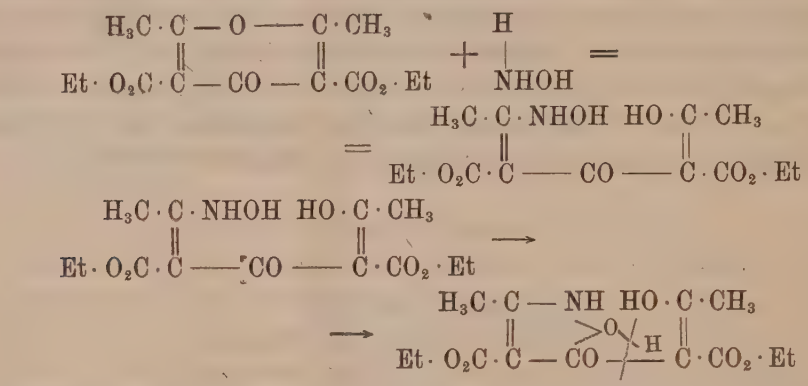
Avuto riguardo al fatto, sopracennato, della presenza di acido malonico fra i prodotti della scissione alcalina dell'etere, la supposizione più ovvia si è che in una prima idrolisi del nucleo prenda origine, secondo schemi sopra riportati un etere carbossil-acetacetico (acetil-malonato acido di etile). Con-

(1) Loc. cit., 1485.

(2) Da esperienze, ancora inedite, del prof. Peratoner con i suoi assistenti, dottori Tamburello e Azzarello, comunicatemi privatamente, risulta che l'eterificazione di alcuni γ-piridoni mediante diazo-idrocarburi grassi può dar luogo finanche alla formazione *contemporanea* di O . eteri e di N . eteri.

(3) Si vede che questa forma (II), mentre chiarisce nel modo migliore tutto quanto il comportamento degli iso-oxazolon-derivati, rende anche del tutto indifferente farli provenire dalla forma enolica o dalla forma chetonica degli eteri acil-acetici.

siderando, tuttavia, che l'idrolisi del nucleo può ritenersi causata unicamente dall'idrossilammina (1), la reazione si può interpretare in maniera più semplice facendovi intervenire soltanto gli elementi di quella base, p. es.:



L'idrolisi iniziale, in corrispondenza dell'ossigeno del ponte, trova riscontro nell'azione dell'ammoniaca sopra composti pironici per la quale da varî autori — Conrad, Guthzeit, Feist, Dressel, v. Pechmann — è stato supposto un meccanismo congenere; l'idrolisi II, successiva alla prima, corrisponde a quella per cui nella scissione alcalina dell'etere si genera acido malonico.

Di un cosiffatto comportamento con l'idrossilammina non si riscontrò finora alcun esempio fra i composti del γ- e dell'α- pirone; è tuttavia notevole che, fra questi ultimi, gli acidi deidro-acetico, deidro-benzoilacetico e cumalinico reagiscono con l'idrato d'idrazina in un senso analogo, fornendo infatti derivati del pirazolone o pirazolone stesso (2).

Chimica. — *Azione dell'idrossilammina sull'etere acetil-malonico* (3). Nota di F. Carlo Palazzo e N. Salvo, presentata dal Socio A. Borzì.

L'azione dell'idrossilammina sull'etere acetil-malonico fu già provata da Michael (4), tuttavia non potemmo da tale prova trarre alcun vantaggio per il nostro punto di vista; infatti il cennato autore riferisce solamente di averne ricavato un'ossima semifluida:

« Das Vorhandensein eines Carbonyls in der Verbindung (5) wurde be-

(1) Alcune esperienze in proposito trovano posto fra le altre, sintetiche, descritte nelle Note seguenti.

(2) Berichte *27*, I, 790 (1894).

(3) Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico di Palermo; vedi la Nota che precede: *Azione dell'idrossilammina sull'etere dimetil-piron-dicarbonico.*

(4) Journ. f. prakt. Chemie, *37*, 476 (1888).

(5) L'etere acetil-malonico $CH_3 . CO . CH . (COOC_2H_5)_2$.

« wiesen durch das Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin, wobei « im ersten Falle das halbflüssige Oxim, im letzteren das bei 119-121° in « weissen, prismatischen Blättern kristallisirende Azid von der Zusammen- « setzung $CH_3 — CN_2HC_6H_5 — CH(COOC_2H_5)_2$ gebildet wird ».

Considerando che la supposta azide di Michael è invece da ritenersi, siccome dimostrò Schott (1), un derivato pirazolonico, noi abbiamo ripetuto la cennata esperienza di Michael con l'idrossilammina, aspettandosi infatti dalla reazione di questa base con l'etere acetilmalonico non già un'ossima, bensì un derivato dell'iso-oxazolone.

L'etere acetil-malonico di partenza fu da noi preparato una prima volta per azione del cloruro di acetile sul sale sodico dell'etere malonico, secondo le indicazioni di Lange (2) e di Michael (3). In seguito trovammo però di gran lunga preferibile fare reagire, secondo Nef (4), l'etere cloro-carbonico sull'etere rame-acetacetico (5). Il prodotto così ottenuto bolliva a 122-125° a 21 mm. (6).

Dopo le prove più diverse, nelle quali, sempre invano, ponemmo insieme, in presenza di poca acqua, etere acetil-malonico e cloridrato di idrossilammina, ora neutralizzando esattamente con carbonato o con idrato sodico, ora alcalinizzando fortemente con idrato sodico o con ammoniaca gassosa, giungemmo infine ad un prodotto azotato di reazione, soltanto adoperando l'idrossilammina libera, ottenuta in soluzione metilica nel consueto modo, dal cloridrato e metilato sodico. Per eliminare del tutto il cloruro sodico, che ci avrebbe impedito la preparazione di un sale di argento *puro* direttamente dal liquido di reazione, la soluzione metilica di idrossilammina veniva poi distillata a 100 mm. circa.

Ad 1 mol. di idrossilammina, così preparata, venne aggiunta, in una prima esperierienza, 1 mol. di etere acetil-malonico ed il liquido si lasciò in riposo per 24 ore. Dopo questo tempo si tenne a ricadere per qualche ora, si distillò la massima parte dell'alcool metilico, ed il residuo, portato in imbuto a rubinetto, si estrasse varie volte con poca acqua riscaldata a 70-80°.

(1) Berichte *29*, II, 1993 (1896).

(2) Berichte *20*, I, 1325 (1887).

(3) Loc. cit., pag. 475.

(4) Annalen der Chemie, 266, 112 (1891).

(5) Nella reazione del cloruro di acetile sull'etere sodio-malonico, l'etere acetilmalonico non si forma — come Nef il primo ha notato, e com'è facile constatare — che come prodotto secondario. Dai prodotti che si ricavano dalla reazione — etere malonico, poco etere mono-acetilico e molto etere di-acetilico — si può arguire che il derivato mono-acetilico decompone l'etere sodio-malonico, meno acido; in tal modo esso rigenera etere malonico, mentre si converte in etere sodio-acetil-malonico che reagisce ulteriormente col cloruro di acetile. Un'inconveniente analogo non si verifica invece nella reazione suggerita da Nef.

(6) Cfr. Brühl, Journ. f. prakt. Chemie, *50*, 134 (1894).

In tal modo rimase indietro un *olio non azotato*, essenzialmente costituito da etere acetil-malonico inalterato, mentre dal liquido acquoso si separò per raffreddamento qualche cristallino di sostanza azotata.

Una metà del liquido acquoso di estrazione, svaporata a bagnomaria fornì una sostanza oleosa, azotata (la supposta ossima semifluida di Michael?), da cui per moderata aggiunta di acqua si lasciò isolare una sostanza cristallina bianca, contenente pure azoto. Quest'ultima, dopo cristallizzazione dall'acqua, fondeva indecisamente intorno a 160° e dava tutte le reazioni qualitative del composto $C_7H_9O_4N$ ricavato dall'azione dell'idrossilammina sull'etere dimetil-piron-dicarbonico (p. f. 166°).

Il rimanente liquido, esente di cloro e di idrossilammina, fu trattato allora con nitrato di argento; si separò un precipitato bianco, fioccoso, stabile. In questo sale, disseccato nel vuoto su acido solforico, venne determinato l'argento.

Gr. 0,4780 di sostanza diedero gr. 0,1850 di argento metallico.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_7H_8O_4NAg$
Ag	38,70	38,84

Dopo questo favorevole esito noi abbiamo isolato il prodotto della reazione modificando un poco il procedimento ora descritto, e precisamente concentrando il liquido acquoso di estrazione non più a bagnomaria ma nel vuoto su acido solforico, alla temperatura ambiente. In tal modo, quando il liquido non viene svaporato a volume troppo piccolo, si ottengono dapprima dei cristalli perfettamente bianchi, poi dei cristalli leggermente colorati in giallo paglierino; solamente quando il liquido è ridotto a piccolissimo volume, i cristalli che se ne separano si mostrano colorati in giallo arancio. Noi sorvegliavamo appositamente la concentrazione del liquido, separandone 2 o 3 frazioni ed evitando che esso andasse a completa secchezza per non averne cristalli mescolati a molta resina.

Per assicurarci dell'identità delle varie frazioni — il cui aspetto del resto non lasciava per essa alcun dubbio — noi le cristallizzammo una sola volta dall'acqua: ne ottenemmo, da tutte indistintamente, cristalli affatto identici, dello stesso punto di fusione.

L'identità poi della sostanza così ottenuta, fusibile a 166°, con quella ricavata dalla reazione dell'idrossilammina sull'etere dimetil-piron-dicarbonico, fusibile pure a 166°, risulta dalle seguenti determinazioni quantitative che, fra le varie possibili, noi reputammo le più adatte per concludere appunto dell'identità.

Gr. 0,4710 di sostanza cristallizzata dall'acqua, secca all'aria, mantenuti nel vuoto su acido solforico fino a costanza di peso, diminuirono di gr. 0,0469.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_7H_9O_4N + H_2O$
H_2O	9,95	9,52

Gr. 0,2701 del sale di argento diedero cmc. 11,8 di azoto misurato a 23° ed a 760 mm.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_7H_8O_4NAg$
N	4,92	5,03

Gr. 0,1686 del composto deacquificato nel vuoto su acido solforico, fornirono alla determinazione di ossietile col metodo di Zeisel, gr. 0,2403 di AgJ, pari a gr. 0,0461 di $-O.C_2H_5$.

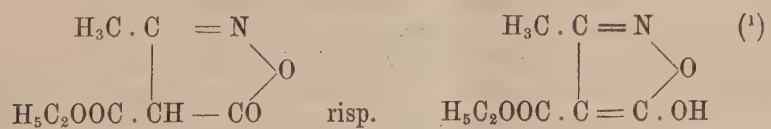
Gr. 0,2040 di sostanza anidra richiesero per la neutralizzazione cmc. 12,5 di KOH del titolo 0,543 %, corrispondenti a gr. 0,0206 di —OH.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per la formula $C_5H_3NO_2(OC_2H_5)(OH)$
$-OC_2H_5$	27,34	26,31
—OH	10,10	9,94

Sulla identità delle due sostanze non può del resto rimanere alcun dubbio, anche indipendentemente dalle analisi. Tutte quante le proprietà del prodotto sintetico — aspetto, punto di fusione, caratteri di solubilità, comportamento con i varî reattivi — coincidono perfettamente con quelle del prodotto azotato ottenuto dall'etere dimetil-piron-dicarbonico per azione dell'idrossilammina.

Per le ragioni esposte da uno di noi nella precedente Nota, tale prodotto è da considerarsi come un iso-oxazolon-derivato, e precisamente come *γ-metil-β-carbossietil-iso-oxazolone*:



(1)

L'eliminazione del carbossietile, l'unica via teoricamente più semplice per trasformarlo in un composto noto (il γ-metil-iso-oxazolone di Hantzsch), non è realizzabile per la natura stessa del nucleo iso-oxazolonico, il quale, com'è noto, non è stabile nè con gli acidi, nè con le basi. Pirogenicamente essa non è neppure possibile, giacchè il composto $C_7H_9O_4N$, riscaldato alcuni gradi al disopra del suo punto di fusione, od anche mantenuto per poco tempo a 166°, si decompone profondamente.

(1) In questa formula si tiene conto del comportamento del sale di argento, il quale, trattato con C_2H_5J, fornisce, anche a temperatura ordinaria, un O . etere.

Fisiologia. — *Azione simultanea dell'O_2 e CO_2 nel malessere prodotto dalla rarefazione dell'aria. — Esperienze sopra di un Orang-utan* (1). Nota del dott. ALBERTO AGGAZZOTTI, presentata dal Socio A. MOSSO.

Nel preparare le miscele di aria (2) per queste esperienze ho avuto cura che in esse vi fosse una percentuale di ossigeno simile a quella che si aveva nelle esperienze fatte per studiare l'azione isolata di questo gas: così si potevano meglio confrontare i risultati delle diverse esperienze e più giustamente valutare l'azione esercitata dall'anidride carbonica aggiuntavi.

Le esperienze sono enumerate progressivamente dal n. 11 al n. 15 essendo esse una continuazione di quelle descritte nelle Note precedenti.

11ª ESPERIENZA.

La miscela contiene 39,61 % di ossigeno e 6,69 % di anidride carbonica.

Ore	Pressione	
10,20′.	734mm	Messo l'orang-utan sotto alla campana, incomincio la rarefazione. Respiro 20 al m′.
» 35′.	434	Incomincia ad essere un po' triste, respiro 24 al m′.
» 38′.	374	Si siede, diventa sonnolento, respiro 28 al m′.
» 40′.	344	S'addormenta, respiro 26, profondo, ma regolare.
» 41′.	»	Dorme, l'aspetto non è molto sofferente.
» 44′.	»	Dorme, faccio la ventilazione coll'aria della miscela: dopo 20 m″ l'orang-utang apre gli occhi.
» 45′.	»	Si alza, sta bene: respiro 22 al m′ più profondo.
» 47′.	»	L'aspetto è normale, l'occhio vivo: respiro 21 al m′.
» 49′.	»	Aumento la rarefazione.
» 52′.	264	Aspetto normale, si interessa di ciò che facciamo, respiro 23 al m′.
» 54′.	234	Respiro 24 regolare, più profondo del normale, non è per nulla sofferente, respiro 25 al m′.
» 55′.	214	S'appoggia col capo alla campana, respiro 34 al m′.
» 56′.	194	L'aspetto diventa sofferente.
» 57′.	184	S'addormenta, fa fatica a respirare.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia della R. Università di Torino.

(2) Per sapere quanta anidride carbonica e ossigeno bisogna aggiungere a 100 cc. di aria pura, per ottenere una miscela con una data percentuale di O_2 e CO_2 bisogna risolvere le due equazioni seguenti:

$$x : 100 + x + y = \%\ \text{di}\ CO_2\ \text{che si vuole ottenere} : 100$$
$$y + 20{,}9 : 100 + x + y = \%\ O_2 \quad » \quad » \quad » \quad : 100$$

x = acido carbonico che si deve aggiungere y = ossigeno da aggiungere

In questa esperienza l'orang-utan si è addormentato alla pressione di 344 mm. con una tensione parziale dell'ossigeno di 71,89 mm. di Hg. Respirando l'aria della miscela si sveglia subito, assume un aspetto gaio e il respiro diventa normale. Solo alla pressione di 194 mm. il suo aspetto ritorna malinconico e alla pressione di 184 mm. si riaddormenta, allora la tensione parziale dell'ossigeno è di 72,88 mm. e quella dell'anidride carbonica di 12,30 mm. di Hg.

12ª ESPERIENZA.

La miscela contiene 44,56 % di ossigeno e 11,71 % di anidride carbonica.

Ore	Pressione	
8,35′.	741mm	Incomincio la rarefazione, l'orang-utan fa 19 atti respiratorî al m′. Metto anche sotto alla campana alcuni fichi e un arancio.
» 49′.	441	Tralascia di mangiare e sputa fuori quello che tiene in bocca, la fisonomia è più malinconica.
» 51′.	381	È triste e sonnolento, il respiro è tanto superficiale che non riesco a contarlo.
» 52′.	361	S'appoggia col capo alla campana.
» 53′.	341	S'addormenta, respiro un po' più profondo 24 al m′.
» 56′.	»	Dorme tranquillo, percuotendo sulla campana apre gli occhi, poi torna a dormire, respiro 26 al m′ regolare.
» 58′.	»	Dorme, metto in comunicazione la campana col gasometro, si sveglia dopo 22 m″ che la ventilazione si fa colla miscela.
» 59′.	»	È sveglio, sta bene, respiro 20, più profondo.
» 60′.	»	Si alza, si muove per la campana, respiro 26, ricomincia a mangiare, respiro 20 al m′.
9,03′.	»	Aumento la rarefazione.
» 05′.	301	Sta bene, si netta i denti colle unghie, il respiro è molto superficiale, mangia i semi dell'arancio, 22 atti al m′.
» 08′.	241	Mangia, ha un aspetto normale, si interessa di ciò che avviene intorno a lui, il respiro è sempre molto superficiale e non si può contare.
» 12′.	201	L'aspetto è ancora normale, tralascia di mangiare e lascia cadere ciò che ha in bocca: respiro 20 al m′ più profondo.
» 13′.	181	L'occhio è vivo e si interessa di ciò che faccio, respiro 24 al m′.
» 14′.	161	Diventa triste, respiro 32 al m′, sbadiglia.
» 15′.	141	S'appoggia alla campana e s'addormenta.

I sintomi di malessere in questa esperienza si sono manifestati alla pressione di 341 mm. con una tensione parziale dell'ossigeno di 71,26 mm. di Hg. Respirando la miscela con 44,56 % di O_2 e 11,71 % di CO_2 i sintomi di malessere sono scomparsi in 22 secondi e non si sono riprodotti che alla pressione di 144 mm. quando la tensione parziale dell'ossigeno era 62,82 e quella dell'anidride carbonica 16,51 mm. di Hg. Mentre l'orang-utan nell'aria normale rarefatta tralascia di mangiare alla pressione di 441 mm: respirando l'aria della miscela, mangia avidamente anche alla pressione di 241 mm.

13ª ESPERIENZA.

La miscela contiene 55,25 % di O_2 e 11,54 % di CO_2.

Ore	Pressione	
10,07′.	741mm	Incomincio l'esperienza, respiro 20 al m′.
» 19′.	461	L'orang-utan incomincia ad aver un viso un po' triste e malinconico, respiro 24 al m′.
» 25′.	361	Ha un aspetto sonnolento, si è seduto e sta appoggiato alla campana, respiro 28 al m′.
» 26′.	341	Chiude gli occhi e s'addormenta, ha il respiro dispnoico e irregolare, 31 atti al m′.
» 27′.	»	Si sveglia, cambia posizione, poi si riaddormenta, non si può contare il respiro perchè la scimmia continuamente si muove; si sveglia, fa movimenti colla bocca e deglutisce, sembra abbia la nausea.
» 29′.	»	Dorme, non ha un sonno continuato ma interrotto da sussulti improvvisi, respiro dispnoico irregolare 26 al m′.
» 30′.	»	Lascio passare l'aria del miscuglio. Dopo 16 m″ l'orang-utan apre gli occhi, mostrandosi subito più sollevato.
» 31.	»	È sveglio, solleva il capo, respiro profondo, ma regolare, 23-22 al m′, ha l'occhio vivo e si interessa di quello che facciamo.
» 35′.	»	Aumento la rarefazione.
» 39′.	261	Sta bene, respiro 27 al m′ profondo e regolare.
» 42′.	201	Fa i giuochi col termometro, sta bene, respiro 26 al m′.
» 44′.	161	Ha un aspetto normale, si interessa di ciò che facciamo, respiro regolare 24 al m′.
» 45′.	141	Non è per nulla sofferente, allunga una mano per prendere una noce che gli mostro.
» 46′	121	Sta bene. Per arrivare a questa pressione ho dovuto ridurre la ventilazione a tre litri al minuto.

L'orang-utan è divenuto sofferente e si è addormentato alla pressione di 341 mm, la tensione parziale dell'ossigeno era scesa da 154,86 mm. a 71,26 mm. di Hg; respirando la miscela contenente il 55,25 % di O_2 e 11,54 % di anidride carbonica, l'orang-utan più non si riscentiva della diminuita pressione e quando il barometro segnava 121 mm. il suo aspetto era ancora normale e si interessava di ciò che si faceva. A questa fortissima rarefazione corrispondente ad un'altezza sul livello del mare di m. 14,654 la tensione parziale dell'ossigeno era di 66,85 mm. quella dell'anidride carbonica 13,96 mm.

Le condizioni dell'animale avrebbero permesso di diminuire ancora la pressione, ma bisognava togliere ogni ventilazione.

Per potere arrivare a delle pressioni minori e con una sufficiente ventilazione, ho fatto altre esperienze su un'altra scimmia del genere *Macacus sinicus*, molto più piccola, colla quale perciò potevo usare una campana di minor capacità.

14ª ESPERIENZA.

La miscela contiene $O_2 = 67{,}51\,\%$ $CO_2 = 11{,}60\,\%$.

Ore	Pressione	
10,10′.	736mm	Metto il Macacus sotto alla piccola campana e faccio andare le pompe lasciando una ventilazione tanto forte che la pressione rimane normale.
» 30′.	»	Incomincio la rarefazione, la scimmia è tranquilla, mangia delle nocciole.
» 48′.	376	Sta ancora bene, fa i giuochi, si interessa di ciò che facciamo, respiro 34 al m′.
» 52′.	296	Tralascia di giuocare e si mette tranquilla, respiro 40 al m′.
» 53′.	276	Ha l'aspetto sofferente, mastica, il capo fa movimenti oscillatorî, respiro profondo 48 al m′.
» 54′.	256	Sta male, cade di fianco e s'appoggia alla campana, di tanto in tanto chiude gli occhi, respiro dispnoico 50 al m′.
» 56′.	»	Non riesce a tenersi sollevato.
» 57′.	»	Faccio passare l'aria della miscela.
» 58′.	»	Solleva il capo, si mostra più gaio.
» 59′.	»	Sta bene, si alza, respiro 34 al m′.
11,02′.	»	È divenuto normale, respiro profondo e regolare, 26 atti al m′.
» 10′.	»	Fa i giuochi, vorrebbe prendere una noce che gli mostro, respiro 26 al m′. Aumento la rarefazione.
» 14′.	196	Sta ancora bene, si interessa di quello che faccio.
» 17′.	136	Si muove bene per la campana, il respiro sembra più frequente, non posso contarlo perchè la scimmia si muove continuamente.
» 18′.	116	La scimmia ha ancora un aspetto normale. La ventilazione è divenuta molto debole, quattro litri al minuto, per aumentare la rarefazione debbo chiudere completamente il tubo di afflusso dell'aria nella campana.
» 19′.	96	La scimmia sta bene, respiro 30 al m′.
» 20′.	»	Le pompe sono insufficienti per aumentare la rarefazione, la scimmia incomincia a fare movimenti oscillatorî col corpo, il respiro cresce in frequenza. Ritorno alla pressione normale. La scimmia sta benissimo, non si risente affatto della forte rarefazione a cui è arrivata, respiro 20 al m′.

Essendo questa scimmia *Macacus sinicus* piuttosto selvatica, ho incominciato la rarefazione solo 20 minuti dopo che l'ho messa sotto alla campana, quando essa si è completamente tranquillizzata. La campana pneumatica è molto più piccola di quella che usavo per l'orang-utan, essa ha una capacità di soli quindici litri, lo spazio libero era ridotto a meno di dieci litri.

Questa scimmia si è mostrata più resistente dell'orang-utan all'aria rarefatta ed era sofferente solo alla pressione di 256 mm; i sintomi di malessere anche in questa scimmia sono la spossatezza, i movimenti oscillatorî del capo, la sonnolenza, l'aspetto triste e sofferente, il respiro frequente e profondo. Il sonno però è meno evidente che nell'urang-utan, essa tiene gli occhi socchiusi, ma non dorme.

La tensione parziale dell'ossigeno alla pressione di 256 mm. è di soli 53,40 mm. di Hg.

Quando sotto alla campana passa l'aria del miscuglio i sintomi di malessere scompariscono, la frequenza respiratoria da 50 passa a 26 al minuto, e la pressione può essere diminuita fino 96 mm. senza sintomi di malessere.

Ma per arrivare a questo grado di rarefazione si è dovuto togliere ogni ventilazione e dopo un minuto, l'aria della campana non ricambiandosi, la scimmia incomincia ad avere dei sintomi di malessere.

Alla pressione di 96 mm. la tensione parziale dell'ossigeno è di 64,80 mm. e quella dell'anidride carbonica di 11,13 mm. di Hg.

L'altezza sul livello del mare corrispondente ad una pressione di 96 mm. è di m. 16,500.

15ª ESPERIENZA.

In questa esperienza che feci pure sulla scimmia macacus e con una miscela d'aria contenente il 68,60 °/₀ di O_2 e 10,60 °/₀ di CO_2, ottenni press'apoco gli stessi risultati e per brevità non la descriverò dettagliatamente. I sintomi di malessere comparvero alla pressione di 270 mm., mentre respirando la miscela alla pressione di 100 mm. la scimmia stava ancora bene; però anche in questa esperienza, avendo dovuto togliere completamente la ventilazione, i sintomi di malessere ricomparvero poco tempo dopo che la scimmia respirava la stessa aria della campana.

La frequenza del respiro che era aumentata per effetto della rarefazione dell'aria atmosferica, diminuisce di molto quando passa sotto alla campana l'aria della miscela, sebbene in essa fosse contenuto il 10,60 °/₀ di CO_2.

I risultati di queste esperienze sono raccolti nella Tavola IIIª.

Tavola IIIª.

Num. dell'esp.	Composizione dell'aria inspirata		Tensione parziale		Pressione in mm. di Hg	Altezza in m. corrispondente	Stato dell'animale
	per °/₀ O_2	per °/₀ CO_2	dell'O_2	del CO_2			
11	20,9	0,2	153,40		734		
	»	»	71,89		344	6,321	sta male
	39,61	6,69	126,29	23,01	»	»	sta bene
	»	»	72,87	12,30	184	11,311	sta male
12	20,9	0,2	154,86		741		
	»	»	71,26		341	6,391	sta male
	44,56	11,71	151,94	39,93	»	»	sta bene
	»	»	62,82	16,51	141	13,434	sta male
13	20,9	0,2	154,86		741		
	»	»	71,26		341	6,391	sta male
	55,25	11,54	188,40	39,35	»	»	sta bene
	»	»	66,85	13,96	121	14,654	sta bene
94	20,9	0,2	153,82		736		
	»	»	53,40		256	8,677	sta male
	67,51	11,60	172,82	29,69	»	»	sta bene
	»	»	64,80	11,13	95	16,500	sta bene
15 *	20,9	0,2	156,75		750		
	»	»	56,43		270	8,253	sta male
	68,60	10,60	185,22	28,62	»	»	sta bene
	»	»	68,60	10,60	100	16,174	sta bene

(*) Esperienza fatta nella scimmia Macacus sinicus.

Da queste esperienze risulta che se l'ossigeno e l' anidride carbonia agiscono simultaneamente, i sintomi del malessere nell'aria rarefatta si manifestano più tardi, cioè a rarefazioni maggiori di quanto succeda quando si trova soltanto l'ossigeno o l'anidride carbonica in eccesso nell'aria respirata.

Nell'esperienza 11ª, nella quale all' orang-utan fu dato a respirare una miscela d'aria che conteneva il 39,61 % di O_2 e il 6,69 % di CO_2, i sintomi del malessere non si ripresentano che alla pressione di 184 mm. Abbiamo veduto invece nell'esperienza 1ª, descritta nell'altra Nota precedente, che gli stessi sintomi nell'aria contenente il 38,08 % di O_2 senza CO_2 ricomparvero già alla pressione di 203 mm. La presenza dell'anidride carbonica nell'aria inspirata, nella percentuale relativamente piccola del 6,69 %, ha reso l'orang-utan assai più resistente all'aria rarefatta.

Nell'esperienza 12ª col 44,56 % di O_2 e coll'11,71% di CO_2 la pressione raggiunta dall'orang-utan in condizioni normali fu di 141 mm., cioè una pressione di 53 mm. più bassa di quella raggiunta nell'esperienza 2ª col 45,09 % di O_2 senza anidride carbonica.

Ancor più evidente risulta l'azione dell'anidride carbonica se confrontiamo i risultati dell'esperienza 13ª con quelli dell'esperienza 3ª: in ambedue l'ossigeno era press'a poco uguale 55 %, solo che nell'una mancava l'anidride carbonica, nell'altra v'era nella percentuale dell'11,54 %. In esse vediamo che per la presenza del CO_2 l'orang-utan ha potuto sopportare senza risentirsene la rarefazione di 121 mm. corrispondenti ad un'altezza sul livello del mare di 14,651 m., mentre colla stessa percentuale d'ossigeno senza anidride carbonica alla pressione di 171 mm. (= 11,896 m.) esso già stava male. Si aggiunga che respirando la miscela di O_2 e CO_2 l'orang-utan avrebbe potuto sopportare una rarefazione maggiore di 121 mm, essendo ancora a questa pressione in condizioni buonissime.

Nelle ultime due esperienze 14ª e 15ª, in cui per facilitare la ventilazione usai una scimmia Macacus, con una campana di capacità molto minore di quella che usavo per l'orang-utan, l'anidride carbonica aggiunta all'aria ossigenata ha permesso di raggiungere rarefazioni maggiori. Coll'11,60 % di CO_2 e il 67,51 di O_2 la pressione scese a 96 mm. (= 16,500 m.) senza che la scimmia presentasse il menomo sintomo di malessere.

Poichè adunque si possono evitare i sintomi di malessere prodotti dalla diminuzione della pressione (nell'esper. 14ª la scimmia arrivò in condizioni normali alla pressione di 96 mm.) facendo respirare un'aria artificiale contenente ossigeno in eccesso con anidride carbonica, e poichè le stesse dosi e dosi anche più forti di questi gas, isolatamente non hanno lo stesso effetto, dobbiamo ammettere che la causa di questo malessere sia nella mancanza di ossigeno per la sua deficiente tensione parziale nell'aria inspirata e nella mancanza di anidride carbonica per l'impoverimento subìto dall'organismo. La causa dei sintomi di malessere nelle esperienze coll'aria sovrossigenata

era solo la mancanza di anidride carbonica, nelle esperienze coll'aria ricca di anidride carbonica la causa era solo la mancanza di ossigeno.

Bisogna poi ammettere che questi due gas abbiano un'azione compensatrice sul malessere prodotto dalla rarefazione, perchè quanto più alto è il contenuto in ossigeno nell'aria inspirata altrettanto si fanno sentire più tardivamente gli effetti della depressione, e lo stesso succede pel CO_2. Nelle esperienze 8ª, 9ª e 10ª risulta evidente questo reciproco compenso sommando insieme il valore della tensione parziale dell'ossigeno e quello della tensione parziale dell'anidride carbonica al momento in cui si manifestano i sintomi di malessere. La somma dà pressochè un valore costante: nella 8ª esperienza abbiamo 77,52, nella 9ª 76,97, nella 10ª 75,67. Nelle esperienze 6ª e 7ª facendo la somma troviamo un valore più alto, ma in queste esperienze la tensione parziale dell'anidride carbonica si mostrò infatti troppo bassa per avere un'azione benefica sul malessere e compensare la deficiente tensione parziale dell'ossigeno e l'acapnia.

Secondo Loewy (1) la reazione dei centri respiratorî nell'aria rarefatta si avrebbe quando i tessuti incominciano a risentirsi della mancanza dell'O_2 e questa reazione avrebbe un'azione compensatrice aumentando la tensione alveolare dell'ossigeno. In questo stesso modo agirebbe, secondo Loewy, l'anidride carbonica respirata durante la rarefazione.

Abbiamo veduto nelle esperienze sull' orang-utan, che la reazione dei centri respiratorî, cioè una maggior frequenza e profondità nel respiro si ha anche durante la rarefazione dell'aria sovrossigenata, quando la tensione parziale dell'O_2 è più che sufficiente per una completa ossigenazione dei tessuti.

La reazione del centro respiratorio, come anche i fenomeni del malessere non dipendono solo dalla mancanza di ossigeno, ma dall'acapnia contemporamente all'anossiemia.

Diminuendo la percentuale dell'ossigeno nell'aria inspirata e sostituendolo con un gas indifferente, se la pressione rimane normale, noi produciamo sull'animale che respira quest'aria l'asfissia non l'acapnia. La reazione del centro respiratorio, come anche il malessere, deve perciò incominciare più tardi, e solo ad una tensione parziale dell'ossigeno più bassa di quella alla quale si hanno la stessa reazione del respiro e gli stessi sintomi di malessere rarefacendo l'aria. Loewy infatti sperimentando sull'uomo, conclude: « dass die Sauerstoffverarmung der Inspirationsluft beträchtlich weiter getrieben ist als in den unter Luftverdünnung » (2).

Tissot (3) pure nell'uomo trovò che la ventilazione polmonare incomincia a crescere quando la proporzione dell'O_2 nell'aria inspirata scende oltre 11 %,

(1) A. Loewy, *Ueber die Respiration und Circulation unter verdünnter und verdichter sauerstoffarmer und sauerstoffreichen Luft*. Pflügers Arch. Bd. 58, pag. 413.

(2) Loewy, loc. cit., pag. 71.

(3) I. Tissot, *La respiration dans une atmosphère dont l'oxygène est considérable-*

cioè quando la sua tensione parziale è minore di 83,6 mm. di Hg, mentre sappiamo dalle esperienze di Loewy e da alcune che ho fatto su me stesso (1), che rarefacendo l'aria questa reazione incomincia quando la tensione parziale dell'ossigeno arriva a 114 mm. di Hg (= 545 mm. di pressione).

Con ciò non voglio negare che la reazione del centro respiratorio possa avere un'azione utile e in parte compensatrice; anche nell'orang-utan abbiamo veduto (vedi tav. IV^a) che questa reazione aumenta col progredire della rarefazione, fino al momento in cui si manifestano i sintomi di malessere; allora, quasi contemporaneamente, pare che questa reazione non possa più aumentare o compiersi regolarmente, perchè il respiro diventa meno frequente, irregolare, a scatti, con delle pause. Se la reazione dei centri respiratorî costituisce un compenso, questo non si esplicherà soltanto aumentando la tensione alveolare dell'ossigeno ma anche aumentando la produzione dell'anidride carbonica pel maggior lavoro dei muscoli respiratorî.

Tavola IV^a.

Esperienze fatte sull'orang-utan.

Numero dell'esperienze	Frequenza del respiro mentre la pressione diminuisce fino alla comparsa dei sintomi di malessere.	Frequenza del respiro quando l'animale respira l'aria della miscela e la pressione resta costante.	Frequenza del respiro quando l'animale respira la miscela e la pressione diminuisce fino alla ricomparsa dei sintomi di malessere.	Contenuto della miscela	
				per °/o O_2	per °/o CO_2
1	19-22-24-28-27	—	—	—	—
2	20-22-27-30-40	28-26-26	24-22-26-30	45,09	—
3	20-23-28-28	24-22	24-24-28-24	55,76	—
4	19-24-23-26-36-30	25-25-22	22-21-26-26	68,08	—
5	20-30-40-22	28-24	22-28	78,79	—
6	20-22-26-28-30-36-28-28	36-32-36	—	21,01	5,76
8	20-26-30-26	40-44	40-38-30	20,85	8,31
9	20-26-28-24	36-30	25-28	20,10	12,20
10	20-24-28-20	30-32-36	36-34-36-40	21,10	15,64
11	20-24-28-26	22-21	23-24-25-34	39,61	6,69
12	19-24-26	22-26-20	22-20-24-32	44,56	11,71
13	20-24-28-31-26	23-22	27-26-24	55,25	11,54
14*	34-40-48-50	34-26-26	30	67,51	11,60

(*) Esperienza fatta nella scimmia Macacus sinicus.

---

ment raréfié n'est accompagnée d'aucune modification des combustions intraorganiques, évaluées d'après les échanges respiratoires. Comp. Rend. de la Soc. de Biol. 1904, pag. 876.

(1) A. Aggazzotti, *Influenza della depressione barometrica sulla tensione parziale dell'anidride carbonica e dell'ossigeno negli alveoli polmonari.* Rend. Accad. dei Lincei, 2° sem. 1904, pag. 224.

Per l'acapnia prodotta dalla forte rarefazione dell'aria, l'anidride carbonica ha un'azione diversa sui centri nervosi nell'aria rarefatta e alla pressione normale. In condizioni normali il CO_2 inspirato provoca sempre un acceleramento e una maggior profondità della respirazione, mentre quando viene respirato nell'aria sovrossigenata durante lo stato di malessere e la dispnea nell'aria fortemente rarefatta produce sempre una diminuzione della frequenza e della profondità del respiro. Questo rallentamento della respirazione è costante nell'ultima serie di esperienze fatte sull'orang-utan e sull'altra scimmia Macacus (vedi tav. IV) e non è dovuto all'aria ossigenata perchè nella prima serie di esperienze in cui si faceva respirare all'animale la stessa percentuale di ossigeno ma senza anidride carbonica, questa diminuzione della meccanica respiratoria è meno evidente.

Possiamo perciò concludere che *la depressione barometrica produce nell'organismo lo stato di acapnia e di anossiemia, che la respirazione di un'aria artificiale contenente ossigeno e anidride in quantità sufficiente fa scomparire i sintomi di malessere prodotti dalla depressione barometrica e impedisce che essi ricompariscano anche nelle più forti diminuzioni della depressione barometrica.*

V. C.